

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Kaíque Alexandre D'Oliveira

**Síntese, caracterização e estudo da atividade antitubercular de derivados
quinolínicos e seus complexos de cobre(II) e de prata(I)**

Juiz de Fora

2022

Kaíque Alexandre D'Oliveira

Síntese, caracterização e estudo da atividade antitubercular de derivados quinolínicos e seus complexos de cobre(II) e de prata(I)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial a obtenção do grau de Mestre em Química. Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Cuin

Coorientador: Prof. Dr. Adilson David da Silva

Juiz de Fora

2022

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

D'Oliveira, Kaique Alexandre.

Síntese, caracterização da atividade antituberculosa de derivados quinolônicos e seus complexos de cobre(II) e de prata(I) / Kaique Alexandre D'Oliveira. -- 2022.

279 f.

Orientador: Alexandre Cuin

Coorientador: Adilson David da Silva

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de Fora, ICE/Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Química, 2022.

1. Complexos de cobre(II). 2. Complexos de prata(I). 3. Mycobacterium tuberculosis. 4. 4,7-dicloroquinolona. 5. 7-cloro-4-aminoquinolinas. I. Cuin, Alexandre, orient. II. Silva, Adilson David da, coorient. III. Título.

Kaíque Alexandre D'Oliveira

Síntese, caracterização e estudo da atividade antitubercular de derivados quinolínicos e seus complexos de cobre(II) e de prata(I)

Dissertação
apresentada ao
Programa de Pós-
Graduação em
Química
da Universidade
Federal de Juiz de
Fora como requisito
parcial à obtenção do
título de Mestre em
Química. Área de
concentração: Química
Inorgânica.

Aprovada em 14 de julho de 2022.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Alexandre Cuin - Orientador
Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Douglas Hideki Nakahata
Universidade Federal de Goiás

Profa. Dra. Maribel Coromoto Navarro Acosta
Universidade Federal de Juiz de Fora

Juiz de Fora, 29/06/2022.



Documento assinado eletronicamente por **Alexandre Cuin, Professor(a)**, em 14/07/2022, às 17:20, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do

eletrônica

art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Douglas Hideki Nakahata, Usuário Externo**, em 15/07/2022, às 10:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Maribel Coromoto Navarro Acosta, Professor(a)**, em 15/07/2022, às 15:54, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Ufjf (www2.ufjf.br/SEI) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **0849297** e o código CRC **12303D8E**.

Dedico este trabalho aos meus pais, Maria Analia da Fonseca D'Oliveira e Helvis Alexandre D'Oliveira, e a minha companheira Ana Beatriz Oliveira Reis, sempre me inspirando, apoiando e atuando durante a minha formação como cidadão, químico e pesquisador.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, devo agradecer a Deus, que me concedeu forças e saúde para romper os desafios de completar o bacharelado e o mestrado em química.

Agradeço à minha mãe, Maria Anália da Fonseca D'Oliveira, pelos seus esforços e atitudes que me possibilitaram a construção de um caminho para a chegada até meus sonhos, e também, por ser um exemplo de humildade, caráter e fé. Agradeço a Deus todos os dias por ter o privilégio de ser filho de uma pessoa tão forte e amorosa, da qual me espelho, me orgulho e terei muita sorte se conseguir ser um décimo do que você é. Obrigado por nunca deixar de acreditar em mim, eu te amo...

Agradeço ao meu pai, Helvis Alexandre D'Oliveira, por me ensinar a não ter medo do trabalho duro, pois esse é o único caminho para mudanças concretas e verdadeiras. Por estimular minha curiosidade, desde a minha tenra infância, onde passávamos noites à fio conversando sobre ciência, história, fé e futuro. Este trabalho é fruto direto dessas conversas e do seu entusiasmo e ensinamentos, sendo também um exemplo de humildade, caráter, força e fé. Obrigado por me ensinar tanto, até mesmo em momentos que não dizia uma única palavra. É uma honra tê-lo em minha vida, eu te amo...

À minha companheira Ana Beatriz Oliveira Reis por ser um catalisador na minha vida, pois em um curto espaço de tempo, trouxe um novo significado para meus dias. Agradeço pela confiança, perseverança, estímulo, dedicação e paciência em unir comigo nossas trilhas solitárias, pavimentando assim a estrada para o nosso futuro, onde não trilharemos mais separados. “O amor é paciente, o amor é bondoso, não é orgulhoso. O amor sofre tudo, crê em tudo, tem esperança em tudo e suporta tudo. O amor nunca falha. E agora esses três permanecem. Fé, esperança e amor. Mas, o maior desses é o amor.” Hoje esse trecho é translúcido como a orla de Alter do Chão para mim, porque em você, vejo o seu significado completo. Eu te amo!

Às minhas avós Jandira Pereira D'Oliveira e Therezinha Candida da Fonseca, por toda ajuda que me forneceram durante minha vida, sendo exemplos de amor, carinho, compreensão e fé para toda família.

À minha família, representada pelos meus padrinhos, Jaqueline Adriana D'Oliveira (*in memoriam*), João Batista da Fonseca, Marta Helena da Fonseca e Freitas, meus tios e tias e meus primos e primas, por toda ajuda e apoio nos momentos mais difíceis da minha vida até

esse momento, onde posso dizer que aprendi muito com todos vocês e sempre estarão no meu coração.

À minha nova família, representada por Fátima de Oliveira Reis, Manoel Marcos dos Reis, Júlia Oliveira Reis, Eduarda Oliveira Reis, Rafael Tavares de Castro e Ulisses Abrita Meireles, por todo amor, por serem tão acolhedores, pelo apoio e ajuda durante esses dois anos de mestrado.

Ao meu orientador Prof. Dr. Alexandre Cuin, por ter confiado e acreditado em mim ao me aceitar como aluno de iniciação científica do seu grupo de pesquisa, LQBIIn, onde aprendi e amadureci como pesquisador e ser humano ao longo da graduação e mestrado. Por me orientar apesar de todos os percalços e dificuldades expostas nesses seis anos de trabalho, o que transformou nossa relação de orientador/orientado, em uma amizade verdadeira. Que os próximos anos de doutorado sejam tão frutíferos, cheios de conversas e aconselhamentos no café quanto os anteriores...

Ao Prof. Dr. Adilson David da Silva por aceitar à me coorientar e elevar a qualidade do trabalho com sua experiência em síntese e análise de derivados quinolínicos, além de sua disponibilidade para conversar e discussões sobre o trabalho. Extendendo o agradecimento ao Dr. Nicolas Glanzmann, que ao longo dos dois anos de trabalho mostrou-se aberto para ideias e dúvidas, me auxiliando de forma extraordinária, tanto no âmbito teórico, quanto prático na síntese dos ligantes 7-cloro-4-aminoquinolínicos.

Aos professores Dra. Maribel Coromoto Navarro Acosta (UFJF), Dr. Douglas Hideki Nakahata (UFG), Dr. Marcos Antônio Ribeiro (UFES), Dr. Pedro Paulo Corbi (UNICAMP) e Dr. Fernando Rogério Pavan (UNESP) e também ao doutorando Me. Carlos Eduardo Tartaglia Bruziguini, pelas contribuições que foram imprescindíveis para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Maurício Antonio Pereira da Silva por me orientar durante as disciplinas Projetos em Química I e II. Trazendo um olhar “fora do equilíbrio termodinâmico e não cristalino”, aumentando consideravelmente a minha percepção como pesquisador e químico.

À minha amiga Tamires Martinhão Machado, com o seu humor ácido e disposição para ajudar qualquer pessoa que precise. Tiver o prazer de ser coorientado por você e, na bancada de laboratório, percebi que seu coração é tão grande quanto sua genialidade. Obrigado por sempre acreditar em mim!

Aos amigos Mike de Oliveira Pires e Helder de Souza, que me apoiaram durante a graduação e ingresso ao mestrado. Sempre terei uma boa caneca de café quente para uma tarde de conversas com vocês. Amizades criadas no curso de Química e para a vida toda.

Aos amigos e colegas de laboratório de pesquisa onde estão alocados os grupos LQBI e LabNano. Gostaria de agradecer ao Paulo Victor Pinto dos Santos, Thaeny Costa Amaral, Alvaro Cesar Cagnin Barra, Moyra Freitas Vieira e Bismark Nogueira da Silva que compartilharam vivências e desafios laboratoriais ao longo desses anos.

Aos amigos e colegas de pesquisa do prédio de Materiais e NUPEQ, Hudson Batista da Silva, Paulo Henrique de Melo Toledo, Daphne Fonseca de Coppoli Lanferini, Rafael de Oliveira, Camila Kauany da Silva Azevedo, Thaís Lourenço Oliveira, Camila Aparecida da Silva dos Reis Condé, Nayton C. Vicentini, Raony Antonio de Almeida Amorim e Anne Caroline de Paula Fernandes. Pela amizade, companheirismo, pelos bons momentos no café e, em raras ocasiões, acompanhados de uma cerveja. Ressaltando também toda a ajuda na aquisição de espectros UV-VIS, IR, Raman e de RMN no estado sólido.

Aos amigos Antonio de Pádua Rodrigues Valladares, Maria do Carmo Teixeira de Souza e Larissa de Souza Valladares que me apoiaram e ajudaram durante a graduação e ingresso ao mestrado.

Aos professores do Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora que contribuíram para minha formação acadêmica.

Aos funcionários terceirizados, em especial, Elceimar Batista da Cruz e Ângela Maria Ribeiro do Nascimento, e também aos TAEs do Instituto de Ciências Exatas e departamento de Química, representados por Tadeu Antônio de Aquino Guedes e Samir Faria de Oliveira, pela manutenção e funcionamento dos centros de pesquisa e ensino.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos e fomento para a pesquisa.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais, FAPEMIG, por todo apoio financeiro.

“Há coisas que se sabe e coisas que se desconhece; entre elas, há portas.” (BLAKE, *apud* FOWLIE, 2005).

RESUMO

No presente trabalho são descritas a síntese, caracterização e estudo da atividade biológica de 5 derivados quinolínicos, 4,7-DCQ; 4,7-ACQ1,2; 4,7-ACQ1,3; 4,7-ACQ1,4; 4,7-ACQofen e duas classes de complexos de cobre(II) e de prata(I). A classe de compostos orgânicos é formada pela 4,7-dicloroquinolina, 4,7-DCQ; e derivados contendo diaminas alifáticas, 1,2-etanodiamina - 4,7-ACQ1,2; 1,3-propanodiamina - 4,7-ACQ1,3; 1,4-butanodiamina - 4,7-ACQ1,4; e uma diamina aromática, *o*-fenilenodiamina – 4,7-ACQofen, como cadeia lateral na posição 4- do anel quinolínico. A primeira classe de compostos de coordenação é constituída por complexos de cobre(II) e complexos de prata(I) com derivados quinolínicos, tendo os complexos a proporção 1:1 (M:L), com exceção dos compostos Cu-4,7DCQ; Ag-4,7DCQ; e Cu-4,7ACQofen, sendo 1:2 (M:L). E a segunda classe, composta por complexos heterolépticos de prata(I) contendo os ligantes 4,7-DCQ (L) e bpy ou PPh₃, com proporção 1:1:1 (M:L:bpy ou PPh₃). Todos os compostos foram analisados por métodos analíticos, técnicas espectroscópicas, e por difração de raios X por monocristal ou por policristais, obtendo as estruturas cristalinas de Cu-4,7DCQ; Ag-4,7DCQ; Agbpy-4,7DCQ; AgPPh₃-4,7DCQ e 4,7ACQofen via monocristal, e Cu-4,7ACQ1,2; Ag-4,7ACQ1,2; Ag-4,7ACQ1,3; Ag-4,7ACQ1,4 e Ag-4,7ACQofen via policristais. Os resultados das análises elementar, espectroscópicas no IV, Raman e UV-VIS e condutimetria, que foram realizadas para esses compostos, permitiram levar a confirmação das fórmulas moleculares propostas. Pode-se concluir ainda que, para todos os complexos sintetizados, a coordenação ocorre através do átomo de nitrogênio do anel quinolínico. Por fim, foram realizados testes biológicos *in vitro* para todos os compostos sintetizados, nos quais determinou-se a concentração inibitória mínima (CIM₉₀) dos compostos frente ao *Mycobacterium tuberculosis* H₃₇Rv (ATCC 27294). Por intermédio dos dados obtidos, pode-se afirmar que todos os ligantes e compostos de cobre(II), apresentaram atividade antimicobacteriana sobre as cepas avaliadas, possuindo atividade semelhantes aos fármacos de segunda ordem. Para os complexos de Ag(I), os compostos Ag-4,7DCQ; AgPPh₃-4,7DCQ; Ag-4,7ACQ1,4 e Ag-4,7ACQofen apresentaram CIM₉₀ abaixo de 20,00 mg.L⁻¹ demonstrando uma promissora atividade micobactericida.

Palavras chave: 4,7-dicloroquinolina. 7-cloro-4-aminoquinolinas. Complexos heterolépticos. Complexos de cobre. Complexos de prata. *Mycobacterium tuberculosis*.

ABSTRACT

The present work describes the synthesis, characterization and biological activity of five quinolone derivatives, 4,7-DCQ; 4,7-ACQ1,2; 4,7-ACQ1,3; 4,7-ACQ1,4; 4,7-ACQofen and two classes of copper(II) and silver(I) complexes. The class of organic compounds is composed by 4,7-dichloroquinoline, 4,7-DCQ; and derivatives containing aliphatic diamines, 1,2-ethanediamine – 4,7-ACQ1,2; 1,3-propanediamine – 4,7-ACQ1,3; 1,4-butanediamine – 4,7-ACQ1,4; and an aromatic diamine, *o*-phenylenediamine – 4,7-ACQofen, as a side chain at the 4-position of the quinoline ring, 4,7-ACQ1,2; 4,7-ACQ1,3; 4,7-ACQ1,4; 4,7-ACQofen. The first class of coordination compounds consists of copper(II) complexes and silver(I) complexes with quinoline derivatives, the complexes have been shown a 1:1 (M:L) molar ratio, except Cu-4,7DCQ; Ag-4,7DCQ; and Cu-4,7ACQofen complexes, that showed 1:2 (M:L). The second class is composed of heteroleptic silver(I) complexes containing the ligands 4,7-DCQ (L) and bpy or PPh₃, with molar ratio of 1:1:1 (M:L: bpy or PPh₃). All compounds were analyzed by analytical methods, spectroscopic techniques, and single crystal or polycrystalline X-ray diffraction measurements. The crystalline structures of Cu-4,7DCQ; Ag-4,7DCQ; Agbpy-4,7DCQ; AgPPh₃-4,7DCQ and 4,7ACQofen were obtained by single crystal X-ray, while the crystal structures of Cu-4,7ACQ1,2; Ag-4,7ACQ1,2; Ag-4,7ACQ1,3; Ag-4,7ACQ1,4 and Ag-4,7ACQofen complexes were obtained by polycrystals technique. The results of elemental analyses, conductometry and IR, Raman and UV-VIS spectroscopies, allowed the confirmation of the proposed molecular formulas for all compounds. Indeed, for all synthesized complexes, the coordination occurs through the nitrogen atom of the quinoline ring. *In vitro* biological assays were performed for all synthesized compounds against *Mycobacterium tuberculosis* H₃₇Rv (ATCC 27294). The outcome brings that all ligands and copper(II) compounds showed antimycobacterial activity on the evaluated strains, having activity similar to second order drugs. For Ag(I) specifically, Ag-4,7DCQ; AgPPh₃-4,7DCQ; Ag-4,7ACQ1,4 and Ag-4,7ACQofen complexes showed MIC₉₀ below than 20.00 mg.L⁻¹ which is a promising antimycobacterial activity.

Keywords: 4,7-dichloroquinoline. 7-chloro-4-aminoquinolines. Heteroleptic complexes. Copper complexes. Silver complexes. *Mycobacterium tuberculosis*.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	- Estrutura dos princípios ativos utilizados no tratamento a TB.....	43
Figura 2	- Estrutura dos princípios ativos de fármacos de 2ª linha para o tratamento da TB.....	44
Figura 3	- Mecanismo de ação da isoniazida.....	45
Figura 4	- (a) Estrutura numerada do núcleo quinolínico e (b) estrutura da molécula 4,7-dicloroquinolína.....	46
Figura 5	- Estruturas químicas de compostos baseados na molécula quinina. Princípio ativo encontrado em plantas do gênero Cinchona.....	47
Figura 6	- Estruturas de poliaminas biogênicas.....	48
Figura 7	- Estruturas de complexos renomados por suas atividades biológicas....	51
Figura 8	- Geometrias de coordenação destacadas neste trabalho para o íon Cu^{2+} : octaédrica (a) e pirâmide de base quadrada (b).....	52
Figura 9	- Geometrias de coordenação destacadas neste trabalho para o íon Ag^+ : linear (a), trigonal plana (b), forma “T” (c) e gangorra (d).....	53
Figura 10	- Estruturas químicas e numeração da 2,2'-bipiridina e trifenilfosfina...	55
Figura 11	- Compostos de coordenação de cobre(II) com clioquinol.....	56
Figura 12	- Compostos de coordenação de Ag(I) heterolépticos com ligantes bpy, phen e tio.....	57
Figura 13	- Compostos de coordenação de Ag(I) heterolépticos com ligantes phen e 2-formilpiridina tiossemicarbazonas.....	58
Figura 14	- Compostos de coordenação de Pt(II) com ligantes 7-cloro-4-aminoquinolínicos.....	58
Esquema 1	- Rota de síntese dos ligantes.....	64
Esquema 2	- Rota de síntese dos complexos de Cu(II) com derivados da quinolína.....	65
Esquema 3	- Rota de síntese dos complexos heterolépticos de Cu(II) com 4,7-DCQ e bpy/PPh ₃	66
Esquema 4	- Rota de síntese complexos de Ag(I) com derivados quinolínicos.....	68
Esquema 5	- Rota de síntese dos complexos heterolépticos de Ag(I) com 4,7-DCQ e bpy/PPh ₃	69

Figura 15	- Estrutura molecular da 4,7-dicloroquinolina (4,7-DCQ).....	70
Figura 16	- Estrutura molecular da <i>N</i> ^l -(7-cloroquinolin-4-il)etano-1,2-diamina (4,7-ACQ1,2).....	71
Figura 17	- Estrutura molecular da <i>N</i> ^l -(7-cloroquinolin-4-il)propano-1,3-diamina monoidratada (4,7-ACQ1,3).....	71
Figura 18	- Estrutura molecular da <i>N</i> ^l -(7-cloroquinolin-4-il)butano-1,4-diamina diidratada (4,7-ACQ1,4).....	72
Figura 19	- Estrutura molecular da <i>N</i> ^l -(7-cloroquinolin-4-il)benzeno-1,2-diamina (4,7-ACQofen).....	73
Figura 20	- Estrutura molecular da 2,2'-bipiridina (bpy).....	74
Figura 21	- Estrutura molecular da Trifenilfosfina (PPh ₃).....	74
Figura 22	- Espectros de absorção vibracional na região do Infravermelho dos ligantes 7-cloro-4-aminoquinolínicos em comparação ao espectro IV da 4,7-dicloroquinolina livre (256 coad.).....	75
Figura 23	- Espectros de espalhamento Raman dos ligantes 7-cloro-4-aminoquinolínicos em comparação ao espectro de espalhamento Raman da 4,7-dicloroquinolina livre (1024 coad., 15 mW).....	76
Figura 24	- Espectros UV-VIS dos ligantes 7-cloro-4-aminoquinolínicos (2,5x10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹) em DMSO.....	77
Figura 25	- Espectros de RMN de ¹ H dos ligantes 7-cloro-4-aminoquinolínicos em comparação com o espectro de RMN de ¹ H da 4,7-dicloroquinolina livre (500 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆).....	78
Figura 26	- Espectros de RMN de ¹³ C dos ligantes 7-cloro-4-aminoquinolínicos em comparação com o espectro de RMN de ¹³ C da 4,7-dicloroquinolina livre (125 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆).....	80
Figura 27	- Representação da unidade assimétrica da estrutura cristalina do composto 4,7-ACQofen.....	81
Figura 28	- Representação bidimensional das interações supramoleculares (a), (b) (c) e cela unitária (d) da estrutura cristalina do composto 4,7-ACQofen.....	82
Figura 29	- Estrutura molecular do complexo Bis-(4,7-dicloroquinolina) dinitratocobre (II) (Cu-4,7).....	83

Figura 30	- Espectros de absorção vibracional na região do Infravermelho do complexo Cu-4,7DCQ em comparação ao espectro IV do ligante 4,7-dicloroquinolina livre (256 coad.).....	84
Figura 31	- Espectros Raman do complexo Cu-4,7DCQ em comparação ao espectro Raman do ligante 4,7-dicloroquinolina livre (1024 coad., 15 mW).....	85
Figura 32	- Espectros Raman do complexo Cu-4,7DCQ em comparação ao espectro Raman do ligante 4,7-DCQ livre de 1000 a 50 cm^{-1} (1024 coad., 15 mW).....	86
Figura 33	- Espectros UV-VIS do complexo Cu-4,7DCQ ($2,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) em comparação ao espectro UV-VIS do ligante 4,7-dicloroquinolínico ($2,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) em DMSO.....	87
Figura 34	- Espectro UV-VIS do complexo Cu-4,7DCQ ($1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) em DMSO.....	88
Figura 35	- Representação da unidade assimétrica (a) e cela unitária (b) da estrutura cristalina do composto Cu-4,7DCQ.....	89
Figura 36	- Representação bidimensional das interações supramoleculares (a) e (b) da estrutura cristalina do composto Cu-4,7DCQ.....	91
Figura 37	- Representação bidimensional das interações supramoleculares (a) e (b) da estrutura cristalina do composto Cu-4,7DCQ.....	92
Figura 38	- Estrutura molecular do complexo $\text{Di-}\mu\text{-}[N^l\text{-}(7\text{-cloroquinolin-4-il)etano-1,2-diamino}]\text{-}1\kappa^l N^l, 1\kappa^l N^3, 1\kappa^l N^{l'}, 1\kappa^l N^{3'}\text{-}$ (dihidroxo)-(dinitrato)-dicobre(II) (Cu-4,7ACQ1,2).....	93
Figura 39	- Espectros de absorção vibracional na região do Infravermelho dos complexos de Cu(II) com 7-cloro-4-amônioquinolinas em comparação às aos espectros das respectivas 7-cloro-4-aminoquinolínas livres (256 coad.).....	96
Figura 40	- Espectros Raman dos complexos de Cu(II) com 7-cloro-4-aminoquinolinas em comparação aos espectros Raman das respectivas 7-cloro-4-aminoquinolínas livres (1024 coad., 15 mW)...	97

Figura 41	- Espectros Raman dos complexos de Cu(II) com 7-cloro-4-aminoquinolinas em comparação aos espectros Raman das 7-cloro-4-aminoquinolinas livres (1024 coad., 15 mW) de 1000 a 200 cm ⁻¹	98
Figura 42	- Espectros UV-VIS dos complexos de Cu(II) com 7-cloro-4-aminoquinolinas (2,5x10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹) em comparação aos espectros UV-VIS das 7-cloro-4-aminoquinolinas (2,5x10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹) em DMSO.....	101
Figura 43	- Espectros UV-VIS dos complexos de Cu(II) com 7-cloro-4-aminoquinolinas, Cu-4,7ACQ1,2; Cu-4,7ACQ1,3; Cu-4,7ACQ1,4 (1x10 ⁻³ mol.L ⁻¹) e Cu-4,7ACQofen (2,5x10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹) em DMSO.....	102
Figura 44	- Difrátogramas, experimental (azul), calculado (vermelho), e os planos hkl na parte inferior para o complexo Cu-4,7ACQ1,2.....	103
Figura 45	- Unidade assimétrica (a), polímero (b) e célula unitária (c) do modelo cristalográfico para o composto Cu-4,7ACQ1,2.....	104
Figura 46	- Representação bidimensional das interações supramoleculares e cela unitária (a), (b) (c) e (d) da estrutura cristalina do composto Cu-4,7ACQ1,2.....	106
Figura 47	- Estrutura molecular do complexo bis-(4,7-dicloroquinolina)-hemi-aquo-nitratoprata(I) (Ag-4,7DCQ).....	108
Figura 48	- Espectro de absorção vibracional na região do Infravermelho do complexo Ag-4,7DCQ em comparação ao espectro de absorção vibracional na região do infravermelho do ligante 4,7-dicloroquinolina livre (256 coad.).....	109
Figura 49	- Espectro Raman do complexo Ag-4,7DCQ em comparação ao espectro Raman do ligante 4,7-dicloroquinolina livre (1024 coad, 15 mW.).....	110
Figura 50	- Espectros UV-VIS do complexo Ag-4,7DCQ (2,5x10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹) em comparação ao espectro UV-VIS do ligante 4,7-dicloroquinolínico (2,5x10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹) em DMSO.....	111
Figura 51	- Espectro de RMN de ¹ H do complexo Ag-4,7DCQ comparado ao espectro de RMN de ¹ H do ligante 4,7-DCQ (500 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆)...	112

Figura 52	- Espectro RMN de ^{13}C do complexo Ag-4,7DCQ comparado ao espectro de RMN de ^{13}C do ligante 4,7-DCQ (125 MHz, DMSO- d_6)..	113
Figura 53	- Mapa de correlação HMBC $\{^{15}\text{N}, ^1\text{H}\}$ do complexo Ag-4,7DCQ. (DMSO- d_6).....	114
Figura 54	- Representação da unidade assimétrica (a) e cela unitária (b) da estrutura cristalina do composto Ag-4,7DCQ.....	115
Figura 55	- Representação bidimensional das interações supramoleculares (a), (b), (c), (d), (e) e (f) da estrutura cristalina do composto Ag-4,7DCQ..	117
Figura 56	- Estrutura molecular do complexo Nitrato de (2,2'-bipiridina)(4,7-dicloroquinolina)prata(I) (Agbpy-4,7DCQ).....	119
Figura 57	- Espectro de absorção vibracional na região do Infravermelho do complexo Agbpy-4,7DCQ em comparação aos espectros de absorção vibracional na região do Infravermelho dos ligantes 4,7-dicloroquinolina e 2,2'-bipiridina livres (256 coad.).....	121
Figura 58	- Espectros Raman do complexo Agbpy-4,7DCQ em comparação aos espectros Raman dos ligantes 4,7-dicloroquinolina e 2,2'-bipiridina livres (1024 coad. 15mW).....	122
Figura 59	- Espectros Raman do complexo de Agbpy-4,7DCQ em comparação aos espectros Raman dos ligantes 4,7-DCQ e bpy livres (1024 coad. 15mW) de 900 a 100 cm^{-1}	123
Figura 60	- Espectro UV-VIS do complexo Agbpy-4,7DCQ ($2,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) em comparação aos espectros UV-VIS do ligante 4,7-dicloroquinolínico ($2,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) e do ligante 2,2'-bipiridina ($2,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) em DMSO.....	124
Figura 61	- Espectros RMN de ^1H do complexo Agbpy-4,7DCQ comparado aos espectros de RMN de ^1H dos ligantes 4,7-DCQ e bpy (500 MHz, DMSO- d_6).....	126
Figura 62	- Espectros RMN de ^{13}C do complexo Agbpy-4,7DCQ comparado aos espectros de RMN de ^{13}C dos ligantes 4,7-DCQ e bpy (125 MHz, DMSO- d_6).....	126
Figura 63	- Mapa de correlação HMBC $\{^{15}\text{N}, ^1\text{H}\}$ do complexo Agbpy-4,7DCQ. (DMSO- d_6).....	127

Figura 64	- Difratogramas, experimental (azul), calculado (vermelho), e planos hkl na parte inferior para o complexo Agbpy-4,7DCQ.....	128
Figura 65	- Representação da unidade assimétrica (a) e cela unitária (b) da estrutura cristalina do composto Agbpy-4,7DCQ.....	129
Figura 66	- Representação bidimensional das interações supramoleculares (a) e (b) da estrutura cristalina do complexo Agbpy-4,7DCQ.....	130
Figura 67	- Representação bidimensional das interações supramoleculares (a) e (b) da estrutura cristalina do composto Agbpy-4,7DCQ.....	131
Figura 68	- Estrutura molecular do complexo AgPPh ₃ -4,7DCQ (4,7-dicloroquinolina)trifenilfosfinonitratoprata(I).....	132
Figura 69	- Espectro de absorção vibracional na região do Infravermelho do complexo AgPPh ₃ -4,7DCQ em comparação aos espectros IV dos ligantes 4,7-dicloroquinolina e trifenilfosfina livres (256 coad.).....	133
Figura 70	- Espectros Raman do complexo AgPPh ₃ -4,7DCQ em comparação aos espectros Raman do ligantes 4,7-dicloroquinolina e trifenilfosfina livres (1024 coad., 15mW).....	135
Figura 71	- Espectros UV-VIS do complexo AgPPh ₃ -4,7DCQ (2,5x10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹) em comparação aos espectros UV-VIS da 4,7-dicloroquinolina (2,5x10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹) e da trifenilfosfina (2,5x10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹) em DMSO...	136
Figura 72	- Espectros de RMN de ¹ H do complexo AgPPh ₃ -4,7DCQ comparado aos espectros de RMN de ¹ H dos ligantes 4,7-DCQ e PPh ₃ (500 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆).....	138
Figura 73	- Espectros de RMN de ¹³ C do complexo AgPPh ₃ -4,7DCQ comparado aos espectros de RMN de ¹³ C dos ligantes 4,7-DCQ e PPh ₃ (125 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆).....	138
Figura 74	- Mapa de correlação HMBC { ¹⁵ N, ¹ H} do complexo AgPPh ₃ -4,7DCQ. (DMSO- <i>d</i> ₆).....	139
Figura 75	- Espectros RMN de ³¹ P{ ¹ H} do complexo AgPPh ₃ -4,7DCQ comparado ao espectro de RMN de ³¹ P do ligante PPh ₃ . (202 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆).....	140
Figura 76	- Representação da unidade assimétrica (a) e cela unitária (b) da estrutura cristalina do composto AgPPh ₃ -4,7DCQ.....	141

Figura 77	- Representação bidimensional das interações supramoleculares (a), (b), (c), (d) e (e) da estrutura cristalina do composto de coordenação AgPPh ₃ -4,7DCQ.....	142
Figura 78	- Estrutura molecular do polímero catena-poli{(nitrato-O)-prata(I)-μ-[N ^l -(7-cloroquinolin-4-il)etano-1,2-diamino-N ^l :N ³]} (Ag-4,7ACQ1,2).....	144
Figura 79	- Estrutura molecular do dímero Di-μ-[N ^l -(7-cloroquinolin-4-il)propano-1,3-diamino]-1κ ^l N ^l , 1κ ^l N ³ , 1κ ^l N ^{l'} , 1κ ^l N ^{3'} - (dinitrato-O)-diprata(I) (Ag-4,7ACQ1,3).....	145
Figura 80	- Estrutura molecular do polímero Nitrato de catena-poli{prata(I)-μ-[N ^l -(7-cloroquinolin-4-il)butano-1,4-diamino-N ^l :N ³]} (Ag-4,7ACQ1,4).....	145
Figura 81	- Estrutura molecular do dímero Di-μ-[N ^l -(7-cloroquinolin-4-il)benzeno-1,2-diamino]-1κ ^l N ^l , 1κ ^l N ³ , 1κ ^l N ^{l'} , 1κ ^l N ^{3'} - (dinitrato-O)-diprata(I) (Ag-4,7ACQofen).....	146
Figura 82	- Espectros na região do Infravermelho dos complexos de Ag(I) 7-cloro-4-aminoquinolínicos em comparação aos espectros das 7-cloro-4-aminoquinolínas livres (256 coad.).....	148
Figura 83	- Espectros Raman dos complexos de Ag(I) 7-cloro-4-aminoquinolínicos em comparação aos espectros Raman das 7-cloro-4-aminoquinolínas livres (1024 coad., 15 mW).....	150
Figura 84	- Espectros Raman dos complexos de Ag(I) 7-cloro-4-aminoquinolínicos em comparação aos espectros Raman das 7-cloro-4-aminoquinolínas livres (1024 coad., 15 mW).....	151
Figura 85	- Espectros UV-VIS dos complexos de Ag(I) 7-cloro-4-aminoquinolínicos (2,5x10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹) em comparação aos espectros das 7-cloro-4-aminoquinolínas (2,5x10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹) em DMSO.....	153
Figura 86	- Espectros de RMN de ¹ H dos complexos Ag-4,7ACQ1,2 e Ag-4,7ACQ1,3 comparados aos espectros de RMN de ¹ H dos ligantes 4,7-ACQ1,2 e 4,7-ACQ1,3. (500 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆).....	155

Figura 87	- Espectros de RMN de ^{13}C dos complexos Ag-4,7ACQ1,2 e Ag-4,7ACQ1,3 comparados aos espectros de RMN de ^{13}C dos ligantes 4,7-ACQ1,2 e 4,7-ACQ1,3. (125 MHz, DMSO- d_6).....	156
Figura 88	- Espectros de RMN de ^1H dos complexos Ag-4,7ACQ1,4 e Ag-4,7ACQofen comparados aos espectros de RMN de ^1H dos ligantes 4,7-ACQ1,4 e 4,7-ACQofen. (500 MHz, DMSO- d_6).....	157
Figura 89	- Espectros de RMN de ^{13}C dos complexos Ag-4,7ACQ1,4 e Ag-4,7ACQofen comparados aos espectros de RMN de ^{13}C dos ligantes 4,7-ACQ1,4 e 4,7-ACQofen. (125 MHz, DMSO- d_6).....	158
Figura 90	- Mapa de correlação NOESY $\{^1\text{H}, ^1\text{H}\}$ do complexo Ag-4,7ACQ1,3. (DMSO- d_6).....	159
Figura 91	- Mapa de correlação HMBC $\{^{15}\text{N}, ^1\text{H}\}$ do complexo Ag-4,7ACQ1,3. (DMSO- d_6).....	159
Figura 92	- Difratoograma, experimental (azul), calculado (vermelho), e planos hkl na parte inferior para o complexo Ag-4,7ACQ1,2.....	162
Figura 93	- Unidade assimétrica (a), polímero (b) e célula unitária (c) da estrutura cristalina do complexo Ag-4,7ACQ1,2.....	164
Figura 94	- Representação bidimensional das interações supramoleculares (a), (b) e (c) do composto Ag-4,7ACQ1,2.....	165
Figura 95	- Difratoograma, experimental (azul), calculado (vermelho), e planos hkl na parte inferior para o complexo Ag-4,7ACQ1,3.....	166
Figura 96	- Unidade assimétrica (a), dímero (b) e célula unitária (c) da estrutura cristalina do complexo Ag-4,7ACQ1,3.....	166
Figura 97	- Representação bidimensional das interações supramoleculares (a), (b) e (c) da estrutura cristalina do composto Ag-4,7ACQ1,3.....	167
Figura 98	- Difratoograma, experimental (azul), calculado (vermelho), e planos hkl na parte inferior para o complexo Ag-4,7ACQ1,4.....	168
Figura 99	- Unidade assimétrica (a), interação argentofílica e estrutura polimérica (b) e célula unitária (c) da estrutura cristalina do complexo Ag-4,7ACQ1,4.....	168
Figura 100	- Representação bidimensional das interações supramoleculares (a), (b) e (c) da estrutura cristalina do composto Ag-4,7ACQ1,4.....	170

Figura 101	- Difratograma, experimental (azul), calculado (vermelho), e planos hkl na parte inferior para o complexo 4,7-ACQofen.....	171
Figura 102	- Unidade assimétrica (a), dímero (b) e célula unitária (c) da estrutura cristalina para o composto 4,7-ACQofen.....	171
Figura 103	- Representação bidimensional das interações supramoleculares (a), (b), (c), (d) e (e) da estrutura cristalina do complexo Ag-4,7ACQofen	172
Figura 104	- Espectros de absorção vibracional na região do Infravermelho e espalhamento Raman do 4,7-ACQ1,2 (256 coad.- IV; 1024 coad. 15 mW- Raman).....	191
Figura 105	- Espectros de absorção eletrônica na região do UV-VIS das diluições do ligante 4,7-ACQ1,2 em DMSO.....	191
Equação 1	- Equação de Lamber-Beer.....	192
Reta ajustada 1	- Curva de calibração (Absorbância vs. Concentração), 336 nm, para diluições do ligante 4,7-ACQ1,2.....	192
Figura 106	- Espectro de RMN de ^1H do ligante 4,7-ACQ1,2. (500 MHz, DMSO- d_6).....	193
Figura 107	- Espectro de RMN de ^{13}C do ligante 4,7-ACQ1,2. (125 MHz, DMSO- d_6).....	193
Figura 108	- Mapa de correlação HSQC $\{^{13}\text{C}, ^1\text{H}\}$ do ligante 4,7-ACQ1,2. (DMSO- d_6).....	194
Figura 109	- Mapa de correlação HMBC $\{^{13}\text{C}, ^1\text{H}\}$ do ligante 4,7-ACQ1,2. (DMSO- d_6).....	194
Figura 110	- Mapa de correlação HMBC $\{^{15}\text{N}, ^1\text{H}\}$ do ligante 4,7-ACQ1,2. (DMSO- d_6).....	195
Figura 111	- Difratogramas, experimental (azul), e simulado (vermelho), com diferença entre plotagem e planos hkl na parte inferior para o ligante 4,7-ACQ1,2.....	195
Figura 112	- Espectros de absorção vibracional na região do Infravermelho e espalhamento Raman do 4,7-ACQ1,3 (256 coad.- IV; 1024 coad. 15 mW- Raman).....	196
Figura 113	- Espectros de absorção eletrônica na região do UV-VIS das diluições do ligante 4,7-ACQ1,3 em DMSO.....	196

Reta ajustada 2	- Curva de calibração (Absorbância vs. Concentração), 337 nm, para diluições do ligante 4,7-ACQ1,3.....	197
Figura 114	- Espectro de RMN de ^1H do ligante 4,7-ACQ1,4. (500 MHz, DMSO- d_6).....	197
Figura 115	- Espectro de RMN de ^{13}C do ligante 4,7-ACQ1,3. (125 MHz, DMSO- d_6).....	198
Figura 116	- Mapa de correlação HSQC $\{^{13}\text{C}, ^1\text{H}\}$ do ligante 4,7-ACQ1,3. (DMSO- d_6).....	198
Figura 117	- Mapa de correlação HMBC $\{^{13}\text{C}, ^1\text{H}\}$ do ligante 4,7-ACQ1,3. (DMSO- d_6).....	199
Figura 118	- Mapa de correlação HMBC $\{^{15}\text{N}, ^1\text{H}\}$ do ligante 4,7-ACQ1,3. (DMSO- d_6).....	199
Figura 119	- Difratoograma do ligante 4,7-ACQ1,3.....	200
Figura 120	- Espectros de absorção vibracional na região do Infravermelho e espalhamento Raman do 4,7-ACQ1,4 (256 coad. -IV; 1024 coad. 15 mW- Raman).....	200
Figura 121	- Espectros de absorção eletrônica na região do UV-VIS das diluições do ligante 4,7-ACQ1,4 em DMSO.....	201
Reta ajustada 3	- Curva de calibração (Absorbância vs. Concentração), 337 nm, para diluições do ligante 4,7-ACQ1,4.....	201
Figura 122	- Espectro de RMN de ^1H do ligante 4,7-ACQ1,4. (500 MHz, DMSO- d_6).....	202
Figura 123	- Espectro de RMN de ^{13}C do ligante 4,7-ACQ1,4. (125 MHz, DMSO- d_6).....	202
Figura 124	- Mapa de correlação HSQC $\{^{13}\text{C}, ^1\text{H}\}$ do ligante 4,7-ACQ1,4. (DMSO- d_6).....	203
Figura 125	- Mapa de correlação HMBC $\{^{13}\text{C}, ^1\text{H}\}$ do ligante 4,7-ACQ1,4. (DMSO- d_6).....	203
Figura 126	- Mapa de correlação HMBC $\{^{15}\text{N}, ^1\text{H}\}$ do ligante 4,7-ACQ1,4. (DMSO- d_6).....	204
Figura 127	- Difratoograma do ligante 4,7-ACQ1,4.....	204

Figura 128	- Espectro de absorção vibracional na região do Infravermelho do 4,7-ACQofen (256 coad.).....	205
Figura 129	- Espectros de absorção eletrônica na região do UV-VIS das diluições do ligante 4,7-ACQofen em DMSO.....	205
Reta ajustada 4	- Curva de calibração (Absorbância vs. Concentração), 338 nm, para diluições do ligante 4,7-ACQofen.....	206
Figura 130	- Espectro de RMN de ^1H do ligante 4,7-ACQofen. (500 MHz, DMSO- d_6).....	206
Figura 131	- Espectro de RMN de ^{13}C do ligante 4,7-ACQofen. (125 MHz, DMSO- d_6).....	207
Figura 132	- Mapas de correlação COSY $\{^1\text{H}, ^1\text{H}\}$ do ligante 4,7-ACQofen. (DMSO- d_6).....	207
Figura 133	- Mapa de correlação HMBC $\{^{13}\text{C}, ^1\text{H}\}$ do ligante 4,7-ACQofen. (DMSO- d_6).....	208
Figura 134	- Comparação entre os espectros de absorção vibracional na região do Infravermelho e espalhamento Raman do Cu-4,7DCQ e ligante 4,7-DCQ (256 coad. -IV; 1024 coad. 15 mW- Raman).....	209
Figura 135	- Espectros de absorção eletrônica na região do UV-VIS das diluições do complexo Cu-4,7DCQ em DMSO.....	210
Reta ajustada 5	- Curvas de calibração (Absorbância vs. Concentração), 309 nm, 323 nm, 456 nm e 837 nm, respectivamente, para diluições do complexo Cu-4,7DCQ.....	211
Figura 136	- Difractogramas experimental (azul) do complexo Cubpy-4,7DCQ, calculado (vermelho) para o complexo Cu-4,7DCQ, e planos hkl na parte inferior para o complexo Cu-4,7DCQ.....	211
Figura 137	- Representação da unidade assimétrica (a) e cela unitária (b) da estrutura cristalina do composto CuPPh ₃ -4,7DCQ.....	212
Figura 138	- Comparação entre os espectros de absorção vibracional na região do Infravermelho e espalhamento Raman do Cu-4,7ACQ1,2 e ligante 4,7-ACQ1,2 (256 coad. -IV; 1024 coad. 15 mW- Raman).....	213
Figura 139	- Espectros de absorção eletrônica na região do UV-VIS das diluições do complexo Cu-4,7ACQ1,2 em DMSO.....	214

Reta ajustada 6	-	Curvas de calibração (Absorbância vs. Concentração), 331 nm, 437 nm e 615 nm, respectivamente, para diluições do complexo Cu-4,7ACQ1,2.....	215
Equação 2	-	Parâmetro estrutural (τ).....	215
Figura 140	-	Molécula 4,7-ACQ1,2 e seus respectivos ângulos de torção. Todos os ângulos de torção, rotação e variáveis de translação foram deixados livres no procedimento de refinamento.....	216
Algoritmo 1	-	Etapa de refinamento da estrutura cristalina Cu-4,7ACQ1,2.....	216
Figura 141	-	Comparação entre os espectros de absorção vibracional na região do Infravermelho e espalhamento Raman do Cu-4,7ACQ1,3 e ligante 4,7-ACQ1,3 (256 coad. -IV; 1024 coad. 15 mW- Raman).....	220
Figura 142	-	Espectros de absorção eletrônica na região do UV-VIS das diluições do complexo Cu-4,7ACQ1,3 em DMSO.....	221
Reta ajustada 7	-	Curvas de calibração (Absorbância vs. Concentração), 334 nm e 659 nm, respectivamente, para diluições do complexo Cu-4,7ACQ1,3.....	222
Figura 143	-	Difratograma experimental para o complexo Cu-4,7ACQ1,3.....	222
Figura 144	-	Comparação entre os espectros de absorção vibracional na região do Infravermelho e espalhamento Raman do Cu-4,7ACQ1,4 e ligante 4,7-ACQ1,4 (256 coad. -IV; 1024 coad. 15 mW- Raman).....	223
Figura 145	-	Espectros de absorção eletrônica na região do UV-VIS das diluições do complexo Cu-4,7ACQ1,4 em DMSO.....	224
Reta ajustada 8	-	Curvas de calibração (Absorbância vs. Concentração), 335 nm e 628 nm, respectivamente, para diluições do complexo Cu-4,7ACQ1,4.....	225
Figura 146	-	Difratograma experimental para o complexo Cu-4,7ACQ1,4.....	225
Figura 147	-	Comparação entre os espectros de absorção vibracional na região do Infravermelho do complexo Cu-4,7ACQofen e ligante 4,7-ACQofen (256 coad.).....	226
Figura 148	-	Espectros de absorção eletrônica na região do UV-VIS das diluições do complexo Cu-4,7ACQofen em DMSO.....	226

Reta ajustada 9 - Curvas de calibração (Absorbância vs. Concentração), 282 nm, 295 nm, 325 nm, 468 nm, 498 nm, 553 nm e 597 nm, respectivamente, para diluições do complexo Cu-4,7ACQofen....	227
Figura 149 - Difratoograma experimental para o complexo Cu-4,7ACQofen.....	228
Figura 150 - Espectros de absorção eletrônica na região do UV-VIS das diluições do complexo Ag-4,7DCQ em DMSO.....	228
Reta ajustada 10 - Curvas de calibração (Absorbância vs. Concentração), 309 nm e 323 nm, respectivamente para diluições do complexo Ag-4,7DCQ em DMSO.....	228
Figura 151 - Espectro de RMN de ^1H do complexo Ag-4,7DCQ. (500 MHz, DMSO- d_6).....	229
Figura 152 - Espectro de RMN de ^{13}C do complexo Ag-4,7DCQ. (125 MHz, DMSO- d_6).....	229
Figura 153 - Espectros de absorção eletrônica na região do UV-VIS das diluições do complexo Agbpy-4,7DCQ em DMSO.....	230
Reta ajustada 11 - Curvas de calibração (Absorbância vs. Concentração), 307 nm e 323 nm, respectivamente para diluições do complexo Agbpy-4,7DCQ em DMSO.....	230
Figura 154 - Espectro de RMN de ^1H do complexo Agbpy-4,7DCQ. (500 MHz, DMSO- d_6).....	231
Figura 155 - Espectro de RMN de ^{13}C do complexo Agbpy-4,7DCQ. (125 MHz, DMSO- d_6).....	231
Algoritmo 2 - Etapa de refinamento da estrutura cristalina Agbpy-4,7DCQ.....	232
Figura 156 - Espectros de absorção eletrônica na região do UV-VIS das diluições do complexo AgPPh ₃ -4,7DCQ em DMSO.....	237
Reta ajustada 12 - Curvas de calibração (Absorbância vs. Concentração), 309 nm, 323 nm e 337 nm, respectivamente para diluições do complexo AgPPh ₃ -4,7DCQ em DMSO.....	238
Figura 157 - Espectro de RMN de ^1H do complexo AgPPh ₃ -4,7DCQ. (500 MHz, DMSO- d_6).....	238
Figura 158 - Espectro de RMN de ^{13}C do complexo AgPPh ₃ -4,7DCQ. (125 MHz, DMSO- d_6).....	239

Figura 159	- Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo AgPPh ₃ -4,7DCQ. (202 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆).....	239
Figura 160	- Comparação entre os espectros de absorção vibracional na região do Infravermelho e espalhamento Raman do complexo Ag-4,7ACQ1,2 e ligante 4,7-ACQ1,2 (256 coad. -IV; 1024 coad. 15 mW- Raman).....	240
Figura 161	- Espectros de absorção eletrônica na região do UV-VIS das diluições do complexo Ag-4,7ACQ1,2 em DMSO.....	241
Reta ajustada 13	- Curva de calibração (Absorbância vs. Concentração), 336 nm, para diluições do complexo Ag-4,7ACQ1,2.....	241
Figura 162	- Espectro de RMN de ^1H do complexo Ag-4,7ACQ1,2. (500 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆).....	242
Figura 163	- Espectro de RMN de ^{13}C do complexo Ag-4,7ACQ1,2. (125 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆).....	242
Figura 164	- Mapa de correlação HSQC $\{^{13}\text{C}, ^1\text{H}\}$ do complexo Ag-4,7ACQ1,2. (DMSO- <i>d</i> ₆).....	243
Algoritmo 3	- Etapa de refinamento da estrutura cristalina Ag-4,7ACQ1,2.....	243
Figura 165	- Comparação entre os espectros de absorção vibracional na região do Infravermelho e espalhamento Raman do complexo Ag-4,7ACQ1,3 e ligante 4,7-ACQ1,3 (256 coad. -IV; 1024 coad. 15 mW- Raman).....	247
Figura 166	- Espectros de absorção eletrônica na região do UV-VIS das diluições do complexo Ag-4,7ACQ1,3 em DMSO.....	248
Reta ajustada 14	- Curva de calibração (Absorbância vs. Concentração), 336 nm, respectivamente, para diluições do complexo Ag-4,7ACQ1,3.....	248
Figura 167	- Espectro de RMN de ^1H do complexo Ag-4,7ACQ1,3. (500 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆).....	249
Figura 168	- Espectro de RMN de ^{13}C do complexo Ag-4,7ACQ1,3. (125 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆).....	249
Figura 169	- Mapa de correlação COSY $\{^1\text{H}, ^1\text{H}\}$ do complexo Ag-4,7ACQ1,3. (DMSO- <i>d</i> ₆).....	250
Figura 170	- Mapa de correlação HSQC $\{^{13}\text{C}, ^1\text{H}\}$ do complexo Ag-4,7ACQ1,3. (DMSO- <i>d</i> ₆).....	250

Figura 171	- Mapa de correlação HMBC $\{^{13}\text{C}, ^1\text{H}\}$ do complexo Ag-4,7ACQ1,3. (DMSO- d_6).....	251
Figura 172	- Mapa de correlação NOESY $\{^1\text{H}, ^1\text{H}\}$ do complexo Ag-4,7ACQ1,3. (DMSO- d_6).....	251
Figura 173	- Mapa de correlação HMBC $\{^{15}\text{N}, ^1\text{H}\}$ do complexo Ag-4,7ACQ1,3. (DMSO- d_6).....	252
Figura 174	- Molécula 4,7-ACQ1,3 e seus respectivos ângulos de torção. Todos os ângulos de torção, rotação e variáveis de translação foram deixados livres no procedimento de refinamento.....	252
Algoritmo 4	- Etapa de refinamento da estrutura cristalina Ag-4,7ACQ1,3.....	252
Figura 175	- Comparação entre os espectros de absorção vibracional na região do Infravermelho e espalhamento Raman do complexo Ag-4,7ACQ1,4 e ligante 4,7-ACQ1,4 (256 coad. -IV; 1024 coad. 15 mW- Raman).....	256
Figura 176	- Espectros de absorção eletrônica na região do UV-VIS das diluições do complexo Ag-4,7ACQ1,4 em DMSO.....	257
Reta ajustada 15	- Curva de calibração (Absorbância vs. Concentração), 336 nm, para diluições do complexo Ag-4,7ACQ1,4.....	258
Figura 177	- Espectro de RMN de ^1H do complexo Ag-4,7ACQ1,4. (500 MHz, DMSO- d_6).....	258
Figura 178	- Espectro de RMN de ^{13}C do complexo Ag-4,7ACQ1,4. (125 MHz, DMSO- d_6).....	259
Figura 179	- Mapa de correlação COSY $\{^1\text{H}, ^1\text{H}\}$ do complexo Ag-4,7ACQ1,4. (DMSO- d_6).....	259
Figura 180	- Mapa de correlação HSQC $\{^{13}\text{C}, ^1\text{H}\}$ do complexo Ag-4,7ACQ1,4. (DMSO- d_6).....	260
Figura 181	- Mapa de correlação NOESY $\{^1\text{H}, ^1\text{H}\}$ do complexo Ag-4,7ACQ1,4. (DMSO- d_6).....	260
Figura 182	- Molécula 4,7-ACQ1,4 e seus respectivos ângulos de torção. Todos os ângulos de torção, rotação e variáveis de translação foram deixados livres no procedimento de refinamento.....	261
Algoritmo 5	- Etapa de refinamento da estrutura cristalina Ag-4,7ACQ1,4.....	261

Figura 183	- Comparação entre os espectros de absorção na região do Infravermelho do complexo Ag-4,7ACQofen e do ligante 4,7-ACQofen (256 coad.).....	266
Figura 184	- Espectros de absorção eletrônica na região do UV-VIS das diluições do complexo Ag-4,7ACQofen em DMSO.....	266
Reta ajustada 16	- Curva de calibração (Absorbância vs. Concentração), 338 nm, para diluições do complexo Ag-4,7ACQofen.....	267
Figura 185	- Espectro de RMN de ^1H do complexo Ag-4,7ACQofen. (500 MHz, DMSO- d_6).....	267
Figura 186	- Espectro de RMN de ^{13}C do complexo Ag-4,7ACQofen. (125 MHz, DMSO- d_6).....	268
Figura 187	- Mapas de correlação COSY $\{^1\text{H}, ^1\text{H}\}$ do complexo Ag-4,7ACQofen. (DMSO- d_6).....	268
Figura 188	- Mapa de correlação HSQC $\{^{13}\text{C}, ^1\text{H}\}$ do complexo Ag-4,7ACQofen. (DMSO- d_6).....	269
Figura 189	- Mapa de correlação HMBC $\{^{13}\text{C}, ^1\text{H}\}$ do complexo Ag-4,7ACQofen. (DMSO- d_6).....	270
Figura 190	- Molécula 4,7-ACQofen e seus respectivos ângulos de torção. Todos os ângulos de torção, rotação e variáveis de translação foram deixados livres no procedimento de refinamento.....	270
Algoritmo 6	- Etapa de refinamento da estrutura cristalina Ag-4,7ACQofen.....	270
Figura 191	- Artigo (1).....	275
Figura 192	- Artigo (2).....	276
Figura 193	- Artigo (3).....	277
Figura 194	- Artigo (4).....	278
Figura 195	- Artigo (5).....	279

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Dados cristalográficos dos compostos 4,7-ACQ1,2 e 4,7-ACQofen...	81
Tabela 2	- Comparação de deslocamentos (cm^{-1}) das principais bandas na região do Infravermelho do composto Cu-4,7DCQ e seu respectivo ligante.....	84
Tabela 3	- Comparação de deslocamentos (cm^{-1}) do espalhamento Raman do composto Cu-4,7DCQ e seu respectivo ligante.....	86
Tabela 4	- Comparação de deslocamentos e atribuições das transições eletrônicas no UV-VIS dos compostos Cu-4,7DCQ e 4,7-DCQ. ($2,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) em DMSO.....	87
Tabela 5	- Atribuições das transições eletrônicas no espectro UV-VIS do composto Cu-4,7DCQ ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) em DMSO.....	88
Tabela 6	- Dados cristalográficos do composto Cu-4,7DCQ.....	89
Tabela 7	- Comprimentos e ângulos de ligação selecionados do composto Cu-4,7DCQ.....	90
Tabela 8	- Variação da condutividade ($\mu\text{S.cm}^{-1}$) em relação ao tempo para o complexo Cu-4,7DCQ. ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, DMSO).....	93
Tabela 9	- Comparação de deslocamentos (cm^{-1}) das principais bandas na região do Infravermelho dos compostos Cu-4,7ACQ1,2 (1), 4,7-ACQ1,2 (2), Cu-4,7ACQ1,3 (3) e 4,7-ACQ1,3 (4).....	99
Tabela 10	- Comparação de deslocamentos (cm^{-1}) das principais bandas na região do Infravermelho dos compostos Cu-4,7ACQ1,4 (5), 4,7-ACQ1,4 (6) Cu-4,7ACQofen (7) e 4,7-ACQofen (8).....	99
Tabela 11	- Comparação de deslocamentos (cm^{-1}) das principais bandas do espalhamento Raman dos compostos Cu-4,7ACQ1,2 (1), 4,7-ACQ1,2 (2), Cu-4,7ACQ1,3 (3) e 4,7-ACQ1,3 (4).....	99
Tabela 12	- Comparação de deslocamentos (cm^{-1}) das principais bandas do espalhamento Raman dos compostos Cu-4,7ACQ1,4 (5), 4,7-ACQ1,4 (6) Cu-4,7ACQofen (7) e 4,7-ACQofen (8).....	100
Tabela 13	- Comparação de deslocamentos e atribuições das transições eletrônicas observadas nos espectros no UV-VIS dos compostos Cu-	

	4,7ACQ1,2; Cu-4,7ACQ1,3; Cu-4,7ACQ1,4 e seus respectivos ligantes. ($2,5 \times 10^{-5}$ mol.L ⁻¹) em DMSO.....	101
Tabela 14	- Comparação de deslocamentos e atribuições das transições eletrônicas no UV-VIS dos compostos Cu-4,7ACQ1,2; Cu-4,7ACQ1,3; Cu-4,7ACQ1,4 ($1,0 \times 10^{-3}$ mol.L ⁻¹) e Cu-4,7ACQofen ($2,5 \times 10^{-5}$ mol.L ⁻¹) em DMSO.....	103
Tabela 15	- Dados cristalográficos do composto Cu-4,7ACQ1,2.....	104
Tabela 16	- Distâncias e ângulos de ligação selecionados do composto Cu-4,7ACQ1,2.....	105
Tabela 17	- Variação da condutividade ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) em relação ao tempo para os complexos de Cu(II) com 7-cloro-4-aminoquinolinas. ($1,0 \times 10^{-3}$ mol.L ⁻¹ , DMSO).....	107
Tabela 18	- Valores e comparação de deslocamentos (cm^{-1}) das principais bandas na região do Infravermelho do composto Ag-4,7DCQ e seu respectivo ligante.....	109
Tabela 19	- Valores e comparação de deslocamentos (cm^{-1}) das principais bandas de espalhamento Raman do composto Ag-4,7DCQ e seu respectivo ligante.....	110
Tabela 20	- Valores e comparação de deslocamentos e atribuições das transições eletrônicas no UV-VIS dos compostos Ag-4,7DCQ e 4,7-DCQ. ($2,5 \times 10^{-5}$ mol.L ⁻¹) em DMSO.....	112
Tabela 21	- Valores e comparação entre deslocamentos (ppm) relevantes de sinais RMN de ¹ H e ¹³ C observados nos espectros do Ag-4,7DCQ e 4,7-DCQ.....	113
Tabela 22	- Valores e comparação entre deslocamentos (ppm) relevantes de sinais RMN de ¹⁵ N observados nos mapas de correlação HMBC { ¹⁵ N, ¹ H} para o complexo Ag-4,7DCQ e do ligante 4,7-DCQ.....	115
Tabela 23	- Dados cristalográficos do composto Ag-4,7DCQ.....	116
Tabela 24	- Distâncias e ângulos de ligação selecionados do composto Ag-4,7DCQ.....	116

Tabela 25	- Variação da condutividade ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) em relação ao tempo para o complexo Ag-4,7DCQ. ($1,0\times 10^{-3}$ mol.L ⁻¹ , DMSO).....	119
Tabela 26	- Absorção, atribuição e comparação de deslocamentos (cm^{-1}) de bandas na região do Infravermelho observadas para o composto Agbpy-4,7DCQ e seus respectivos ligantes.....	121
Tabela 27	- Absorção, atribuição e comparação de deslocamentos (cm^{-1}) de bandas do espalhamento Raman observadas nos espectros Raman do composto Agbpy-4,7DCQ e seus respectivos ligantes.....	123
Tabela 28	- Comparação de absorções e atribuições das transições eletrônicas no UV-Vis dos compostos Agbpy-4,7DCQ e 4,7-DCQ. ($2,5\times 10^{-5}$ mol.L ⁻¹) em DMSO.....	125
Tabela 29	- Valores e comparação entre deslocamentos (ppm) relevantes de sinais RMN de ¹ H, ¹³ C para Agbpy-4,7DCQ; 4,7-DCQ e bpy.....	127
Tabela 30	- Valores e comparação entre deslocamentos (ppm) relevantes de sinais RMN de ¹⁵ N para Agbpy-4,7DCQ e os ligantes 4,7-DCQ e bpy.....	128
Tabela 31	- Dados cristalográficos do composto Agbpy-4,7DCQ.....	129
Tabela 32	- Distâncias e ângulos de ligação selecionados do composto Agbpy-4,7DCQ.....	130
Tabela 33	- Variação da condutividade ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) em relação ao tempo para o complexo Agbpy-4,7DCQ. ($1,0\times 10^{-3}$ mol.L ⁻¹ , DMSO).....	132
Tabela 34	- Valores de absorção, atribuição e comparação de deslocamentos (cm^{-1}) observados nos espectros IV de bandas do AgPPh ₃ -4,7DCQ e de seus respectivos ligantes.....	134
Tabela 35	- Valores de espalhamento, atribuição e comparação de deslocamentos (cm^{-1}) de bandas do espalhamento Raman do composto AgPPh ₃ -4,7DCQ e seus respectivos ligantes.....	135
Tabela 36	- Valores de absorbância, comparação de deslocamentos e atribuições das transições eletrônicas no UV-Vis dos compostos AgPPh ₃ -4,7DCQ; 4,7-DCQ e PPh ₃ ($2,5\times 10^{-5}$ mol.L ⁻¹) em DMSO.....	137

Tabela 37	- Valores, atribuição e comparação entre deslocamentos (ppm) relevantes de sinais RMN de ^1H , ^{13}C presentes nos espectros do complexo $\text{AgPPh}_3\text{-4,7DCQ}$ e ligante PPh_3	139
Tabela 38	- Comparação entre valores de deslocamentos (ppm) relevantes de sinais RMN de ^{15}N para $\text{AgPPh}_3\text{-4,7DCQ}$ e o ligante 4,7-DCQ.....	139
Tabela 39	- Valores, atribuição e comparação entre deslocamentos (ppm) relevantes de sinais RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para $\text{AgPPh}_3\text{-4,7DCQ}$ e o ligante PPh_3	140
Tabela 40	- Dados cristalográficos do composto $\text{AgPPh}_3\text{-4,7DCQ}$	141
Tabela 41	- Distâncias e ângulos de ligação selecionados do composto $\text{AgPPh}_3\text{-4,7DCQ}$	142
Tabela 42	- Variação da condutividade ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) em relação ao tempo para o complexo $\text{AgPPh}_3\text{-4,7DCQ}$. ($1,0\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, DMSO).....	143
Tabela 43	- Valores, atribuições e comparação de deslocamentos (cm^{-1}) de bandas na região do Infravermelho dos compostos Ag-4,7ACQ1,2 (1), 4,7-ACQ1,2 (2), Ag-4,7ACQ1,3 (3) e 4,7-ACQ1,3 (4).....	149
Tabela 44	- Valores, atribuições e comparação de deslocamentos (cm^{-1}) de bandas na região do Infravermelho dos compostos Ag-4,7ACQ1,4 (5), 4,7-ACQ1,4 (6), Ag-4,7ACQofen (7) e 4,7-ACQofen (8).....	149
Tabela 45	- Valores, atribuições e comparação de deslocamentos (cm^{-1}) do espalhamento Raman dos compostos Ag-4,7ACQ1,2 (1), 4,7-ACQ1,2 (2), Ag-4,7ACQ1,3 (3) e 4,7-ACQ1,3 (4).....	152
Tabela 46	- Valores, atribuições e comparação de deslocamentos (cm^{-1}) do espalhamento Raman dos compostos Ag-4,7ACQ1,4 (5); 4,7-ACQ1,4 (6), Ag-4,7ACQofen (7) e 4,7-ACQofen (8).....	152
Tabela 47	- Valores de deslocamentos e atribuições das transições eletrônicas no UV-Vis dos compostos de coordenação de Ag(I) 7-cloro-4-aminoquinolínicos e seus respectivos ligantes. ($2,5\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) em DMSO.....	153
Tabela 48	- Valores, atribuições e comparação entre deslocamentos (ppm) relevantes de sinais de RMN de ^1H e ^{13}C presentes nos espectros dos	

	complexos Ag-4,7ACQ1,2 e Ag-4,7ACQ1,3 e seus respectivos ligantes.....	160
Tabela 49	- Valores, atribuições e comparação entre deslocamentos (ppm) relevantes de sinais de RMN de ^1H e ^{13}C presentes nos espectros dos compostos Ag-4,7ACQ1,4 (5), 4,7-ACQ1,4 (6), Ag-4,7ACQofen (7) e 4,7-ACQofen (8).....	161
Tabela 50	- Valores, atribuições e comparação entre deslocamentos (ppm) relevantes de sinais RMN de ^{15}N para Ag-4,7ACQ1,3 e para o ligante 4,7-ACQ1,3.....	162
Tabela 51	- Dados cristalográficos dos compostos Ag-4,7ACQ1,2; Ag-4,7ACQ1,3 e Ag-4,7ACQ1,4.....	162
Tabela 52	- Dados cristalográficos do composto Ag-4,7ACQofen.....	163
Tabela 53	- Distâncias e ângulos de ligação selecionados do Ag-4,7ACQ1,2.....	164
Tabela 54	- Distâncias e ângulos de ligação selecionados do Ag-4,7ACQ1,3.....	166
Tabela 55	- Distâncias e ângulos de ligação selecionados do Ag-4,7ACQ1,3.....	169
Tabela 56	- Distâncias e ângulos de ligação selecionados do Ag-4,7ACQofen.....	172
Tabela 57	- Variação da condutividade ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) em relação ao tempo para os complexos de Ag(I). ($1,0\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, DMSO)	174
Tabela 58	- Valores de testes de CIM ₉₀ contra <i>Mycobacterium tuberculosis</i> para os compostos sintetizados e valores de referência.....	175
Tabela 59	- Dados cristalográficos do composto CuPPh ₃ -4,7DCQ.....	212

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2,2'-bpy	2,2'-bipiridina
AIDS	<i>Acquired Immune Deficiency Syndrome</i>
bpy	2,2'-bipiridina
CC ₅₀	Concentração citotóxica 50%
CCD	Cromatografia em Camada Delgada
CHN	Análise Elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio
CI	Concentração inibitória
CI ₅₀	Concentração inibitória de 50% da população
CI ₅₀	Concentração inibitória média da população
CI ₉₀	Concentração inibitória de 90% da população
CIM ₉₀	Concentração inibitória mínima de 90% da população
Coad	Coadições
COSY	<i>Correlation spectroscopy</i>
Covid-19	<i>Corona vírus disease-2019</i>
CQ	Cloroquina
d	Dupleto
dd	Duplo dupleto
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMSO- <i>d</i> ₆	Dimetilsulfóxido deuterado
DNA	<i>Deoxyribonucleic acid</i>
DTA	<i>Differential Thermal Analysis</i>
EROs	Espécies Reativas de Oxigênio
FD	Faixa de Decomposição
FF	Faixa de Fusão
FT	<i>Fourier transform</i>
GAPDH	Gliceraldeído-3-fosfato desidrogenase
HIV	<i>Human Immunodeficiency Virus</i>
HMBC	<i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>
HSQC	<i>Heteronuclear Single Quantum Coherence</i>
IS	Índice de seletividade
IV	Espectroscopia vibracional de absorção na região do Infravermelho

IZD	Isoniazida
IZD-NAD	Complexo acil-isonicotínico-NAD
KatG	Enzima catalase-peroxidase
m	Multiplete
MS	Espectrometria de massa
MTB	Mycobacterium tuberculosis
MTB-MDR	Mycobacterium tuberculosis multirresistente a medicamentos
NAD	Dinucleótido de nicotinamida e adenina
NADPH	Fosfato de dinucleótido de nicotinamida e adenina
NOESY	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy
OMS	Organização Mundial de Saúde
PPh3	Trifenilfosfina
q	quinteto
qt	quarteto
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RNA	Ribonucleic acid
s	Simpleto
s.d	Sem data
s.l	Sem local
s.n	Sem numeração
s.p	Sem página
s.v	Sem volume
SIDA	Síndrome da imunodeficiência adquirida
t	Triplete
TB	Tuberculose
TCLM	Transferência de Carga Ligante-Metal
TCML	Transferência de Carga Metal-Ligante
td	Triplete de dupletos
TG	Termogravimetria
Th	Theta
Trx	Tiorredoxina
TrxR	Tiorredoxina redutase
u.a	Unidade arbitrária

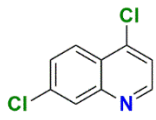
UV-VIS
V

Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Ultravioleta e Visível
Volume

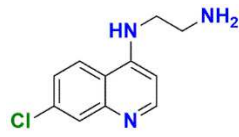
LISTA DE SÍMBOLOS

J	Constante de acoplamento
Z	Número de unidades na cela unitária
δ	Deformação angular (IV/Raman)
δ	Deslocamento químico (RMN)
ν	Estiramento
ν_{as}	Estiramento assimétrico
ν_s	Estiramento simétrico

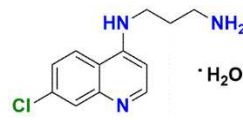
LIGANTES E COMPLEXOS DE COBRE(II) E DE PRATA(I)



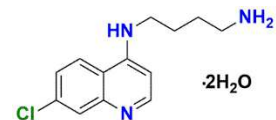
(4,7-DCQ)



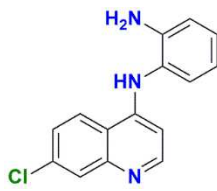
(4,7-ACQ1,2)



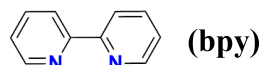
(4,7-ACQ1,3)



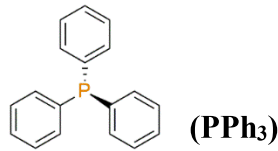
(4,7-ACQ1,4)



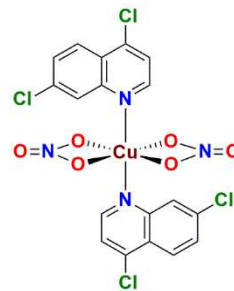
(4,7-ACQofen)



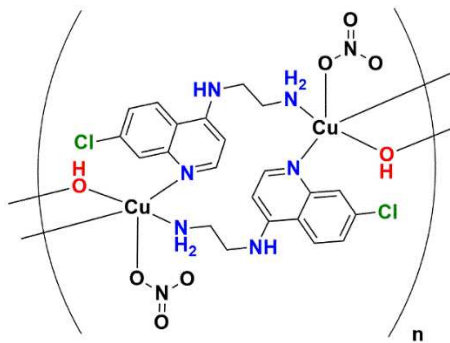
(bpy)



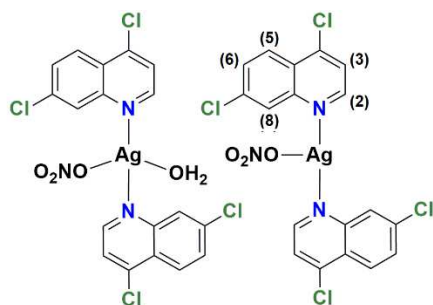
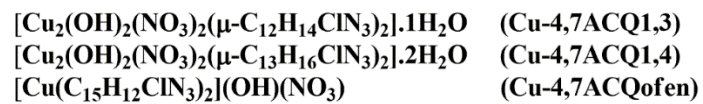
(PPh₃)



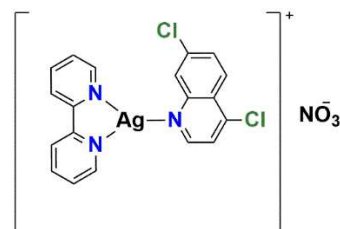
(Cu-4,7DCQ)



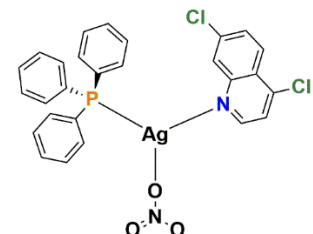
(Cu-4,7ACQ1,2)



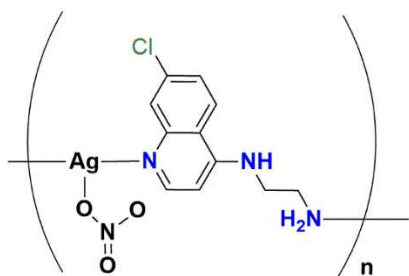
(Ag-4,7DCQ)



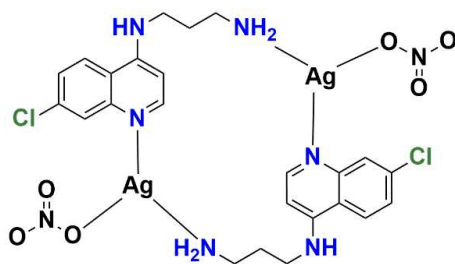
(Agbpy-4,7DCQ)



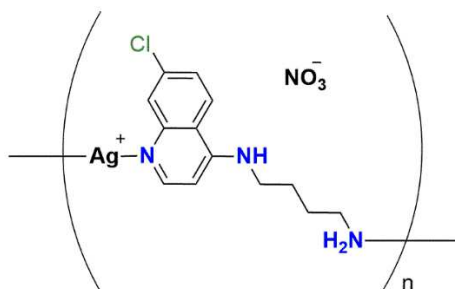
(AgPPh₃-4,7DCQ)



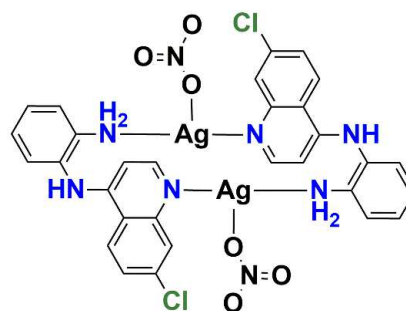
(Ag-4,7ACQ1,2)



(Ag-4,7ACQ1,3)



(Ag-4,7ACQ1,4)



(Ag-4,7ACQofen)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	42
1.1	A TUBERCULOSE E O SEU CONTEXTO ATUAL.....	42
1.2	TRATAMENTOS PARA A TUBERCULOSE E A MULTIRRESISTÊNCIA.....	43
1.3	O NÚCLEO QUINOLÍNICO: PROPRIEDADES QUÍMICAS E BIOLÓGICAS.....	46
1.4	POLIAMINAS: PROPRIEDADES QUÍMICAS E BIOLÓGICAS.....	48
1.5	FUNÇÕES BIOLÓGICAS DE ÍONS METÁLICOS E SEUS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO.....	50
1.6	O ELEMENTO COBRE.....	51
1.7	O ELEMENTO PRATA.....	53
1.8	COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO HETEROLÉPTICOS E ESTRATÉGIAS DE AÇÃO FARMACOLÓGICA.....	54
1.9	COMPLEXOS METÁLICOS E AVANÇOS NA PESQUISA DE NOVOS FÁRMACOS.....	56
2	OBJETIVOS.....	59
2.1	OBJETIVO GERAL.....	59
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	59
3	PARTE EXPERIMENTAL.....	60
3.1	REAGENTES.....	60
3.2	APARATO INSTRUMENTAL.....	60
3.2.1	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN).....	60
3.2.2	Espectroscopia de absorção vibracional na região do Infravermelho...	61
3.2.3	Espectroscopia vibracional de espalhamento Raman.....	61
3.2.4	Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Ultravioleta e Visível.....	61
3.2.5	Análise elementar.....	61
3.2.6	Ponto de Fusão.....	61
3.2.7	Condutivímetro.....	62
3.2.8	Difração de raios X por policristais.....	62
3.2.9	Difração de raios X por monocristal.....	62
3.3	SÍNTESE DOS LIGANTES.....	63

3.3.1	Síntese dos ligantes derivados de diaminas alifáticas.....	63
3.3.2	Síntese do ligante derivado da diamina aromática.....	63
3.4	SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE Cu(II) COM LIGANTES QUINOLÍNICOS.....	64
3.5	SÍNTESE DOS COMPLEXOS HETEROLÉPTICOS DE Cu(II).....	66
3.6	SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE Ag(I) COM LIGANTES QUINOLÍNICOS.....	67
3.7	SÍNTESE DOS COMPLEXOS HETEROLÉPTICOS DE Ag(I).....	68
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	70
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES.....	70
4.1.1	Espectroscopia de absorção vibracional na região do Infravermelho e espalhamento Raman.....	75
4.1.2	Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-VIS.....	77
4.1.3	Ressonância magnética nuclear de ¹ H e ¹³ C.....	77
4.1.4	Difração de raios X.....	80
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO DE Cu(II) COM LIGANTE 7-CLORO-QUINOLÍNICO.....	83
4.2.1	Espectroscopia de absorção vibracional na região do Infravermelho e espalhamento Raman.....	83
4.2.2	Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-VIS.....	86
4.2.3	Difração de raios X.....	89
4.2.4	Condutividade molar.....	92
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS DE Cu(II) COM LIGANTES 7-CLORO-4-AMINOQUINOLÍNICOS.....	93
4.3.1	Espectroscopia de absorção vibracional na região do Infravermelho e espalhamento Raman.....	95
4.3.2	Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-VIS.....	100
4.3.3	Difração de raios X.....	103
4.3.4	Condutividade molar.....	106
4.4	CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO DE Ag(I) COM LIGANTE 7-CLORO-QUINOLÍNICO.....	107

4.4.1	Espectroscopia de absorção vibracional na região do Infravermelho e espalhamento Raman.....	108
4.4.2	Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-VIS.....	111
4.4.3	RMN de ^1H , ^{13}C e correlação HMBC $\{^{15}\text{N}, ^1\text{H}\}$	112
4.4.4	Difração de raios X.....	115
4.4.5	Condutividade molar.....	119
4.5	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS HETEROLÉPTICOS DE Ag(I).....	119
4.5.1	Espectroscopia de absorção vibracional na região do Infravermelho e espalhamento Raman.....	120
4.5.2	Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-VIS.....	124
4.5.3	RMN de ^1H , ^{13}C e correlação HMBC $\{^{15}\text{N}, ^1\text{H}\}$	125
4.5.4	Difração de raios X.....	128
4.5.5	Condutividade molar.....	131
4.5.6	Espectroscopia de absorção vibracional na região do Infravermelho e espalhamento Raman.....	133
4.5.7	Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-VIS.....	136
4.5.8	RMN de ^1H , ^{13}C , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e correlação HMBC $\{^{15}\text{N}, ^1\text{H}\}$	137
4.5.9	Difração de raios X.....	140
4.5.10	Condutividade molar.....	143
4.6	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS DE Ag(I) COM LIGANTES 7-CLORO-4-AMINOQUINOLÍNICOS.....	144
4.6.1	Espectroscopia de absorção vibracional na região do Infravermelho e espalhamento Raman.....	147
4.6.2	Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-VIS.....	152
4.6.3	RMN de ^1H , ^{13}C e correlação HMBC $\{^{15}\text{N}, ^1\text{H}\}$	154
4.6.4	Difração de raios X.....	162
4.6.5	Condutividade molar.....	173
5	ENSAIOS BIOLÓGICOS.....	175
6	CONCLUSÃO.....	178
6.1	PERSPECTIVAS.....	179
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	180

APÊNDICE I.....	191
APÊNDICE II – Artigos publicados durante o período do mestrado.....	275

1 INTRODUÇÃO

O bacilo de Koch, ou bactéria *Mycobacterium tuberculosis* (MTB), é o patógeno responsável pela doença tuberculose (TB). Essa doença infecciosa é altamente contagiosa em seu estágio ativo, sendo mais comum que ocorra na forma pulmonar, difundindo-se por meio de expectoração e pelo espirro. Contudo, as pessoas portadoras de doenças imunossupressoras, como a SIDA (Síndrome da Imunodeficiência Adquirida), do inglês *Acquired Immunodeficiency Syndrome* (AIDS), são repetidamente acometidas pela forma extrapulmonar da TB que afeta órgãos essenciais como ossos, rins, pele e gânglios (MANDELL; BENNETT; DOLIN, 2010; RAMIREZ-LAPAUSA; MENENDEZ-SALDANA; NOGUERADO-ASENSIO, 2015). A TB manifesta-se, na sua forma ativa, geralmente por meio de tosse crônica com hemoptise, sudorese noturna, perda de peso e febre. A doença, em suas formas latente e ativa, gera lesões internas, para além dos sintomas visíveis. É importante ressaltar que a forma latente não possui quadros clínicos visíveis.

1.1 A TUBERCULOSE E O SEU CONTEXTO ATUAL.

Uma das consequências da pandemia de Covid-19 apontada pela Organização Mundial de Saúde (OMS), dados de 2020, é a reversão de anos de progresso mundial no combate à tuberculose. A OMS destacou ainda o crescimento dos óbitos em virtude da doença pela primeira vez nos últimos dez anos. No referido ano, em que pese o aumento de mortes por tuberculose, houve a diminuição de pessoas sendo diagnosticadas, tratadas ou recebendo o tratamento preventivo, se comparado ao ano de 2019 (WHO, 2021).

O cenário acima apresenta, ao menos, dois desafios. O primeiro diz respeito à interrupção do acesso aos serviços de saúde relacionados à tuberculose bem como à redução dos recursos destinados para o combate a essa doença. Destaca-se que, nos últimos dois anos (2020 e 2021), recursos humanos e financeiros foram realocados para ações contra à Covid-19. O segundo desafio é o de garantir o acesso ao tratamento contra a tuberculose em realidades marcadas pelo distanciamento social e *lockdown* (WHO, 2021).

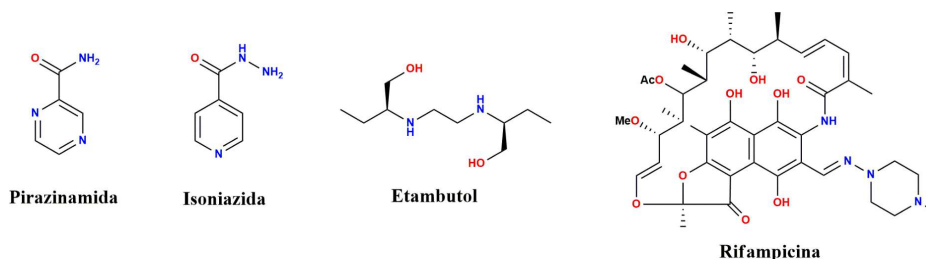
No ano de 2020, no Brasil, dentro do espectro populacional avaliado de cerca de 213 milhões de indivíduos, chegou-se a cerca de 96 mil de infecções pela MTB, distribuindo-se entre 68% homens, 29% mulheres e 3% crianças, dentre estes, 11 mil já diagnosticados com

SIDA. A mortalidade entre infectados pela TB e HIV-negativo chegou a 5700 óbitos, ou 6,70% das notificações para este quadro clínico. Já para pacientes notificados com tuberculose associada ao HIV, foram notificados 2 mil óbitos, o que representa 18,18% do total de pessoas soro positivos e com tuberculose. O acometimento e progressão da TB são diretamente influenciados por fatores de risco como: tabagismo, diabetes mellitus, infecção por HIV, desnutrição e qualidade da habitação (KESHAVJEE; FARMER, 2012). O alto índice de mortes vinculado a TB entre as primeiras fases da vida é explicado pela dificuldade no diagnóstico, já que os sintomas iniciais são pouco expressivos e também pela ineficiência das técnicas diagnósticas renomadas quando comparados aos resultados em adultos, como exemplos: a baciloscopia, teste rápido molecular para tuberculose e cultura para micobactéria (MARAIS; PAI, 2007; NEWTON *et al.*, 2008).

1.2 TRATAMENTOS PARA A TUBERCULOSE E A MULTIRRESISTÊNCIA.

Para novos casos de TB, o protocolo de tratamento padronizado pelo Ministério da Saúde se realiza em duas etapas; A primeira fase pelo uso de um único comprimido com quatro princípios ativos na sua primeira fase: pirazinamida, isoniazida, etambutol e rifampicina, cujas as estruturas são apresentadas na Figura 1, num período de dois meses. E na segunda fase, referente aos quatro meses restantes de tratamento: isoniazida e rifampicina (BACELAR, 2019).

Figura 1 - Estrutura dos princípios ativos utilizados no tratamento a TB.



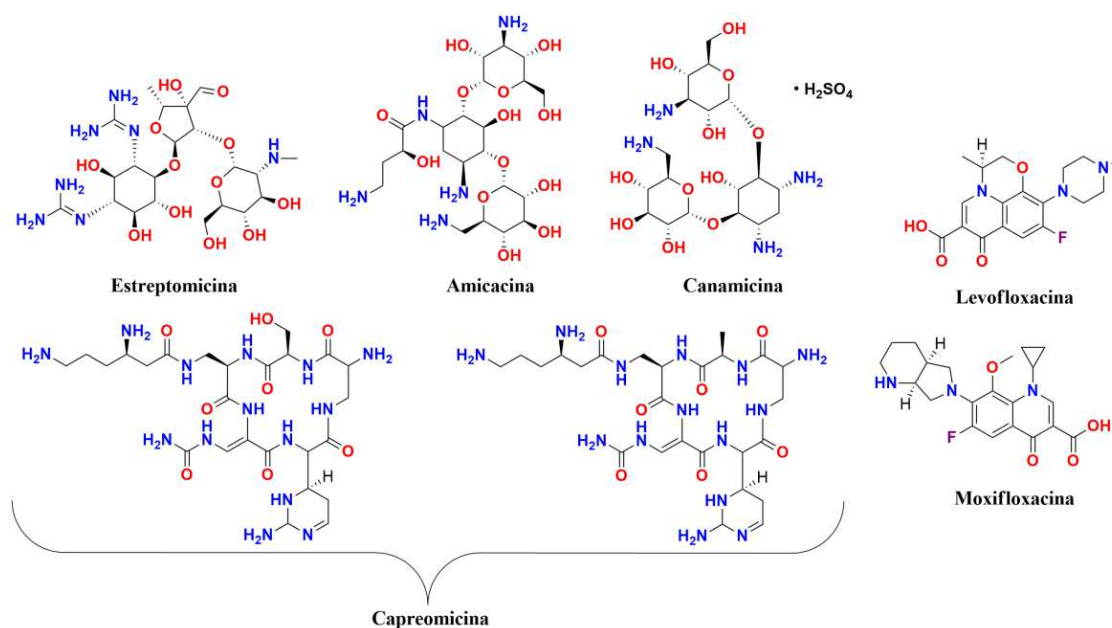
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Além das condições de risco citadas anteriormente que dificultam o controle e extinção da MTB, é possível ressaltar a eclosão de cepas multirresistentes de MTB, MTB-MDR (MTB multirresistente), em torno de 49 % dos novos casos e 54% dos casos em tratamento, tornando assim os fármacos utilizados no tratamento básico da TB ineficientes (WHO, 2021). A baixa

conscientização de grande parcela dos pacientes com TB origina cepas de MTB-MDR uma vez que alguns pacientes utilizam os fármacos indicados por tempo incorreto, não respeitando o prazo de seis meses, fato que caracteriza a não adesão ao tratamento. A negligência no processo do extermínio da MTB e, portanto, de cura, se deve ao desaparecimento dos sintomas nas primeiras semanas de tratamento.

O abandono prematuro do uso dos fármacos pode originar cepas multirresistentes às drogas de 1ª linha (RESENDE; SANTOS-NETO, 2015) o que faz com que os fármacos utilizados no tratamento básico de TB sejam ineficazes. Os medicamentos de 1ª linha são aqueles, em geral, definidos como fármacos com efeitos colaterais menos nocivos e alta eficácia clínica. Apesar de possuírem maior toxicidade e menor eficácia, os medicamentos de 2ª linha, possibilitam a continuidade da terapia, caso o tratamento original não se mostre eficaz ou quando o paciente não possuir tolerância medicamentosa aos fármacos de primeira linha e nesses casos, pode-se destacar o uso de aminoglicosídeos, como estreptomicina, amicacina e canamicina, e a capreomicina, sendo estes administrados via injeção intramuscular. Além desses fármacos, emprega-se fluoroquinolonas, como levofloxacina ou moxifloxacina via administração oral, que possibilita suplantação da TB, as estruturas moleculares desses fármacos são apresentadas na Figura 2.

Figura 2 - Estrutura dos princípios ativos de fármacos de 2ª linha para o tratamento da TB.

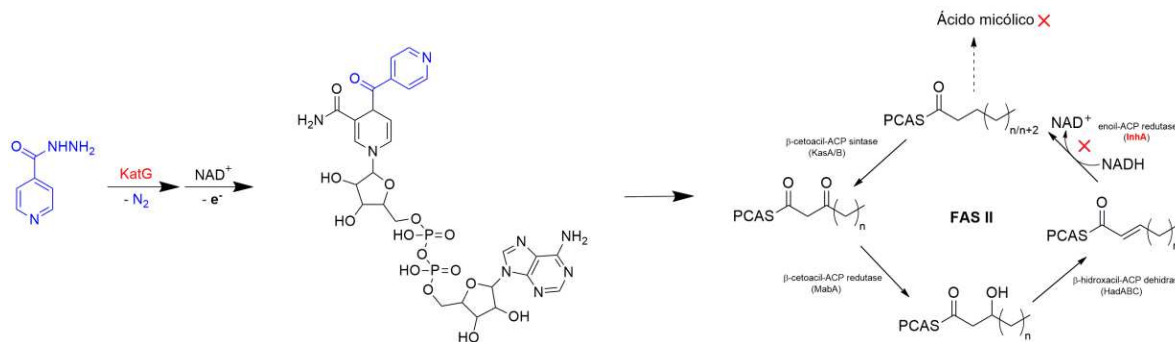


Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Efeitos colaterais do uso de fármacos de 2ª linha, incluem: lesão renal, tontura, danos aos nervos do ouvido interno (perda da audição), erupção cutânea, febre, inflamação ou ruptura dos tendões, irritação, tremores e convulsões, diarreia e colite (KERAVEC; MOORE, 2007).

Como exemplo do surgimento de cepas MTB-MDR, tem-se a isoniazida, que possui alta eficiência contra a MTB e seu mecanismo de ação está descrito na Figura 3. Observa-se nesse caso o enfraquecimento da parede bacteriana como uma das principais ações verificadas do metabólito gerado entre a interação da enzima KatG e este medicamento. Isso porque, a isoniazida é classificada como uma pró-droga, uma vez que o fármaco administrado sofre modificações estruturais *in situ*, inibindo por consequência a síntese de ácidos micólicos, com a formação do complexo acil-isonicotínico-NAD (IZD-NAD), e por esses ácidos serem exclusivos de micobactérias, sua ação é classificada como seletiva para este grupo de bactérias (PEASE *et al.*, 2017; UNISSA *et al.*, 2016; JUDGE *et al.*, 2012). Porém, modificações enzimáticas e estruturais em cepas MTB-MDR inibem a ação farmacológica da isoniazida, onde o complexo IZD-NAD não é gerado e a morte bacteriana é impedida.

Figura 3 – Mecanismo proposto de ação contra MTB da isoniazida.



Fonte: Adaptado de VILCHÈZE & JACOBS JR., 2014.

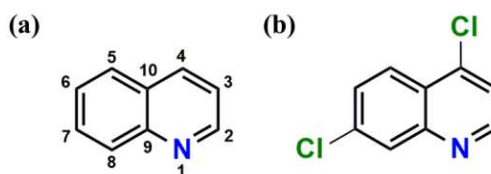
A multirresistência ocorre por meio de modificações no DNA e RNA micobacteriano, o que geram mecanismos capazes de inibirem a ação farmacológica dos antibióticos. Alterações na parede celular e/ou cromossomos-alvo e produção de enzimas que degradam os fármacos ocorrem quando as mutações são mais proeminentes. Isso impede a difusão das drogas do meio extrabacteriano para o intrabacteriano, o que seria responsável pela desnaturação de cromossomos e enzimas essenciais para a sobrevivência da MTB (FALZON *et al.*, 2013; SANDHU; AKHTER, 2018).

Logo, é de suma importância a formulação de medidas educacionais para a população em relação ao tratamento da TB bem como o desenvolvimento de compostos capazes de extinguir cepas de MTB-MDR e que tenham menor tempo de tratamento, uma vez que o longo período terapêutico causa a desistência pelos pacientes, gerando cepas resistentes à farmacoterapia usual.

1.3 O NÚCLEO QUINOLÍNICO: PROPRIEDADES QUÍMICAS E BIOLÓGICAS.

A quinolina é um composto aromático heterocíclico, com caráter alcalino e fórmula química C_9H_7N , constituída por um anel piridínico fundido a um anel benzênico. O núcleo quinolínico possui uma versatilidade sintética elevada devido aos sítios suscetíveis à ataques eletrofílicos aromáticos presentes no anel benzênico, e sítios disponíveis para substituições nucleofílicas aromáticas no anel piridínico (JOULE; KEITH, 2010). A estrutura do núcleo quinolínico e a 4,7-dicloroquinolina estão ilustradas na Figura 4.

Figura 4 – (a) Estrutura numerada do núcleo quinolínico e (b) estrutura da molécula 4,7-dicloroquinolina.



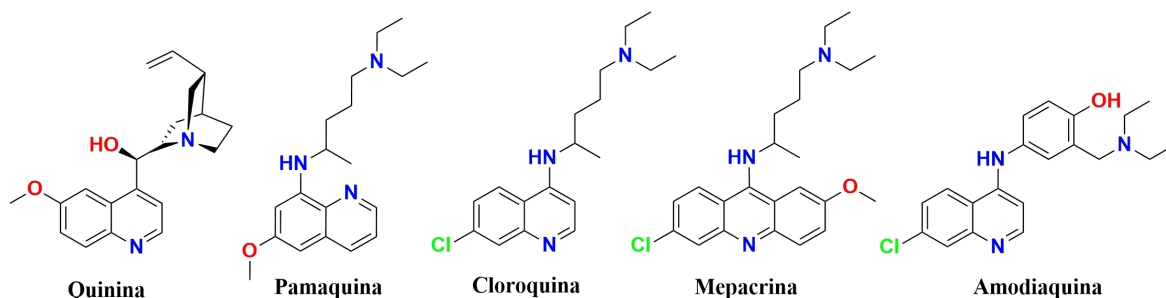
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

A presença de um átomo eletronegativo de nitrogênio no anel piridínico resulta em uma polarização do núcleo quinolínico, devido a distribuição irregular da densidade eletrônica, resultando em um dipolo permante por consequência e em uma significativa influencia na reatividade e propriedades físicas deste composto quando comparado ao anel naftalênico. Dessa forma, o heteroátomo gera um sistema deficiente em elétrons π e uma modificação na densidade eletrônica dos átomos de carbono, principalmente os carbonos C(2) e C(4), assumindo assim uma carga parcial positiva tornando assim estes sítios disponíveis para substituições nucleofílicas aromáticas (KATRITZKY *et al.*, 2010). Por consequência da polarização, o anel piridínico presente na quinolina é susceptível a substituições nucleofílicas, especialmente em derivados quinolínicos contendo haletos ou outros bons grupos

abandonadores (JOULE; KEITH, 2010). Como exemplo, a 4,7-dicloroquinolina é um composto usado como intermediário químico para a síntese de medicamentos antimaláricos aminoquinolínicos.

Vale ressaltar que essa molécula é o cerne estrutural de vários alcaloides presentes em plantas medicinais do gênero *Cinchona*, como a quinina. Este composto e outros derivados do núcleo quinolínico, como, pamaquina, cloroquina e mepacrina, apresentados na Figura 5, são utilizados como fármacos para o tratamento da malária e da doença de Chagas (DEWICK, 2002; MA; ZHOU; Brun, 2009; CHENNAMANENI *et al.*, 2009), detendo características fungicidas (KOUZNETSOV *et al.*, 2012) e bactericidas (BASAK, 2016).

Figura 5 - Estruturas químicas de compostos baseados na molécula quinina. Princípio ativo encontrado em plantas do gênero *Cinchona*.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

A ação bactericida de híbridos quinolínicos apresenta grande potencial contra a MTB, em que trabalhos anteriores demonstram resultados promissores contra cepas do tipo MTB H₃₇Rv, possuindo valores de Concentração Inibitória (CI) para cinquenta e noventa por cento da população de cepas analisadas, CI₅₀ e CI₉₀, equiparáveis ou menores aos dos fármacos de referência, a título de exemplo: etambutol, isoniazida e rifampicina. O mecanismo de ação desses candidatos a fármacos está ligado à interação dos compostos quinolínicos com as enzimas V-ATPase e F-ATPase, interferindo no gradiente protônico e formação de ATP, essenciais para a sobrevivência bacteriana (KERI; PATIL, 2014; ANDRIES *et al.*, 2005; RUSTOMJEE *et al.*, 2008; KOUL *et al.*, 2007).

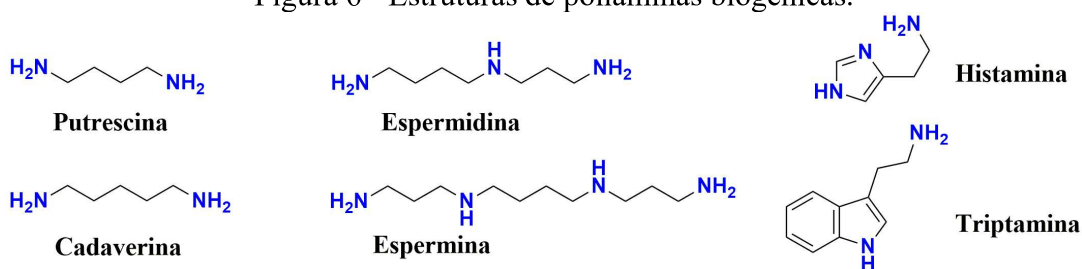
A estratégia de hibridação molecular, largamente empregada, consiste no design racional de novos análogos ativos ou protótipos que apresentam em sua estrutura subunidades farmacofóricas de dois ou mais compostos bioativos distintos. Nesta nova molécula, a estrutura de cada farmacóforo é mantida integralmente e são unidos diretamente ou separados

por um grupamento espaçador através de ligações covalentes. O composto dual, também denominado híbrido, assim formado, poderá apresentar atividade de um dos farmacóforos originais ou conjugar ambas as atividades (SOLOMON; HU; LEE, 2010).

1.4 POLIAMINAS: PROPRIEDADES QUÍMICAS E BIOLÓGICAS.

Outro grupo de substâncias bioativas de alta relevância são as aminas, frequentemente encontradas em baixa concentração em meios biológicos, desempenhando funções relacionadas à síntese de proteínas e ácidos nucleicos, manutenção e adesão da matriz celular, comunicação entre neurotransmissores, ou seja, são substâncias diretamente vinculadas ao desenvolvimento e comunicação celular. A atividade biológica das poliaminas se deve às propriedades químicas e físico-químicas importantes, como a solubilidade em solventes com diferentes polaridades, promovendo interações hidrofílicas em meio fisiológico, já que o pH desse meio permite a protonação do grupo amina, gerando interações hidrofóbicas em meio orgânico através da porção apolar da molécula (KATZUNG, 2001; BARDÓCZ, 1995; LIMA; GLÓRIA, 1999; MENDONÇA, 2009; SHALABY *et al.*, 1996). Dentre as atividades biológicas dos compostos amínicos, pode-se ressaltar alguns trabalhos publicados expondo o uso de derivados de poliaminas por suas atividades antitumorais, fungicidas (CHETAN *et al.*, 2010), bactericidas (REZENDE JR *et al.*, 2014) e antiparasitárias (FERNANDES *et al.*, 2013). A aplicação de diaminas alifáticas, cíclicas e seus respectivos complexos contra cepas de MTB H₃₇Rv é relatada na literatura (REZENDE JR *et al.*, 2009; RALAMBOMANANA *et al.*, 2008), e correlaciona os resultados de CI, espaçadores (cadeias carbônicas) entre os grupos amina, funções orgânicas e cadeias laterais, além da influência de centros metálicos. A seguir, estão expostas na Figura 6 estruturas de poliaminas presentes em meios biológicos.

Figura 6 - Estruturas de poliaminas biogênicas.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

As poliaminas espermidina, N^1 -(3-Aminopropil)butano-1,4-diamina, espermina, N,N -bis(3-aminopropil)butano-1,4-diamina, putrescina, 1,4-butanodiamina, e cadaverina, pentano-1,5-diamina, exercem o papel de mensageiras biológicas secundárias, mediando eventos genéticos e também a ação de todos os hormônios e fatores de crescimento conhecidos (BARDÓCZ, 1995). Estas poliaminas afetam a expressão gênica através de efeitos na transcrição para síntese de RNA. Esse efeito pode ser explicado pela interação das poliaminas com o DNA e/ou proteínas envolvidas nesse processo (LINDEMOSE *et al.*, 2005).

A histamina, 2-(3H-imidazol-4-il)etilamina, é uma amina biogênica que atua como um dos principais mediadores químicos em processos bioquímicos de respostas imunológicas, de funções reguladoras na fisiologia intestinal, relacionados a vasodilatação, responsável por respostas inflamatórias anafiláticas e alérgicas, além de atuar como neurotransmissor. (MARIEB, 2001).

A triptamina, 2-(1H-indol-3-il)etilamina, é o cerne para o desenvolvimento de medicamentos para o tratamento de enxaquecas e também para o tratamento de distúrbios neuropsiquiátricos, uma vez que esta molécula ativa os receptores associados a regulação da atividade dos sistemas dopaminérgico, serotoninérgico e glutamatérgico em mamíferos (KHAN; NAWAZ, 2016; BERRY *et al.*, 2017). Vale destacar que bactérias simbióticas do tubo digestivo humano, convertem o triptofano em triptamina, ativando os receptores 5-HT₄, regulando assim, a motilidade gastrointestinal (JENKINS *et al.*, 2016; BHATTARAI *et al.*, 2018; FIELD, 2003).

A cloroquina, CQ, nome comercial para (RS)- N^1 -(7-cloroquinolin-4-il)- N,N -diethylpentano-1,4-diamina, é um composto aromático heterocíclico, com caráter alcalino e fórmula química $C_{18}H_{26}ClN_3$, constituído por um anel quinolínico fundido, na posição 4, a uma poliamina alifática. Este composto é atualmente aprovado para o tratamento de amebíase extraintestinal, lúpus eritematoso e artrite reumatoide (BRAY; HAWLEY; WARD, 1996), além de também constituir a classe medicamentosa denominada 4-aminoquinolinas, grupo que atua contra a forma assexuada da malária (BOSAK *et. al.*, 2019).

A ação bactericida da CQ apresenta grande potencial contra a MTB, visto que trabalhos anteriores (MISHRA *et al.*, 2019; MITINI-NKHOMA *et al.*, 2021) indicam que em testes *in vivo*, estágio pré-clínico, a CQ foi capaz de inibir o efluxo ativo e aumentar as concentrações intracelulares da isoniazida em cepas de MTB intracelular, presentes em macrófagos, além de possuir efeitos vantajosos comparáveis na farmacocinética intracelular e atividade da pirazinamida. Vale ressaltar que o efeito auxiliar da CQ na morte intracelular

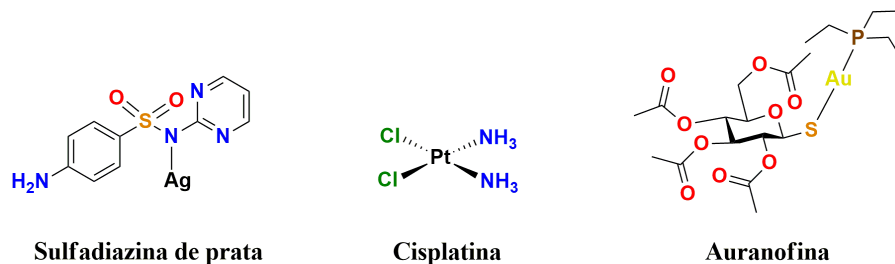
de MTB foram avaliados em concentrações presentes em doses terapêuticas aprovadas em humanos (MATT *et al.*, 2017). Dessa forma, moléculas com o esqueleto estrutural similar ao das aminoquinolinas já citadas, são compostos viáveis para o estudo de atividade antimicobacteriana.

1.5 FUNÇÕES BIOLÓGICAS DE ÍONS METÁLICOS E SEUS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO.

Íons metálicos em pequenas concentrações desempenham funções essenciais à vida de organismos unicelulares e pluricelulares, atuando como cofatores enzimáticos e hormonais, constituintes estruturais e de fluidos agindo como eletrólitos, interagindo com proteínas e o DNA. Esses íons metálicos podem ser exemplificados por: Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , VO^{2+} , $\text{Mn}^{2+/4+/7+}$, Fe^{2+} , $\text{Co}^{2+/3+}$, $\text{Cu}^{2+/1+}$ e Zn^{2+} (MCDOWELL, 1992). O uso de metais nobres e seus compostos acompanha a Medicina por mais de 5000 anos, mesclando ciência e filosofia, pois civilizações como os antigos egípcios e chineses acreditavam na resposta benéfica do corpo quando exposto a metais preciosos. Dessa forma, sais de cobre e taças de prata e ouro eram amplamente utilizadas para a esterilização de líquidos e terapêutica de enfermidades (ORVIG; ABRAMS, 1999).

A eficácia de compostos inorgânicos em intervenções medicinais, Figura 7, vem sendo investigada e comprovada através da metodologia científica, desde o século passado, onde pesquisadores têm relatado o uso de compostos de coordenação no combate de bactérias, parasitas, tumores e fungos (NAKAHATA *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2018; GAO; WOOLLEY; ZINGARO, 2005; GABBIANI *et al.*, 2009), destacando a descoberta da cisplatina, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, um complexo extensivamente utilizado como quimioterápico para o combate de diversos tipos de câncer (LIPPERT, 1999), o uso da sulfadiazida de prata, $[\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2\text{S})]$, no combate de infecções bacterianas em lesões dermatológicas (FOX JR, 1983) e a auranofina, $[\text{Au}(\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_9\text{S})(\text{PC}_6\text{H}_{15})]$, um renomado fármaco utilizado no tratamento de artrite reumatoide e também em estudos clínicos para o uso em tratamentos de tumores (YEO *et al.*, 2018).

Figura 7 - Estruturas de complexos renomados por suas atividades biológicas.



Sulfadiazina de prata

Cisplatina

Auranofina

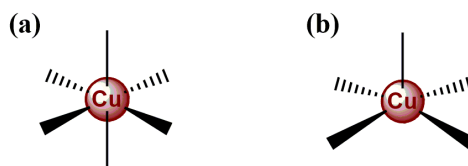
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

1.6 O ELEMENTO COBRE.

O cobre é um elemento vital para humanos, classificado como elemento biológico essencial e terceiro metal mais abundante no corpo humano, logo atrás dos elementos Zn e Fe. Sabe-se que alterações na dieta e metabolismo do cobre causavam anemia e síndrome de Menkes, para a deficiência do metal, provocando deficiência intelectual grave, fadiga, número reduzido de glóbulos brancos, vômitos, diarreia, perda de pigmentação na pele, má formação e enfraquecimento dos ossos, e tornando artérias frágeis, podendo se romper. A deficiência é corrigida com sais ou complexos de cobre (BARNES *et al.*, 2005; WEDER *et al.*, 2002). Já para o excesso ou para intolerância, o paciente apresenta a doença de Wilson, e possui sintomas neurológicos e hepáticos, uma vez que os níveis de cobre aumentam no cérebro e fígado. O tratamento é através do uso de compostos complexantes, como: penicilamina e tridentina (DAS; RAY, 2006).

O íon Cu^{2+} possui configuração eletrônica $[\text{Ar}] 3d^9$ e seus compostos são normalmente coloridos e paramagnéticos em função das transições nos orbitais 3d e seu único elétron desemparelhado, sendo o estado de oxidação +2 o mais importante e estável para o elemento. Seus compostos de coordenação apresentam números de coordenação 4, com o centro metálico possuindo geometrias tetraédrica ou quadrática; 5 com geometria pirâmide de base quadrada ou bipirâmide trigonal; e 6 com geometria octaédrica (LEE, 1991; COTTON; WILKINSON, 1988). A Figura 8 representa em destaque as geometrias de coordenação do íon Cu(II) dos complexos apresentados neste trabalho.

Figura 8 - Geometrias de coordenação destacadas neste trabalho para o íon Cu^{2+} : octaédrica (a) e pirâmide de base quadrada (b).



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

A importância biológica do cobre é explicada pelos íons Cu^+ e Cu^{2+} serem centros catalíticos de diversas enzimas, atuando, por exemplo, em processos de oxirredução em oxidases e hidroxilases, responsáveis pela formação de moléculas de H_2O e H_2O_2 , utilizando oxigênio molecular como aceptor de elétrons e a biossíntese de hormônios, respectivamente (MESSERCHMIDT, 1993), ou centros de Cu(I) atuando como carreadores de elétrons na citocromo c oxidase, pertencente a cadeia transportadora de elétrons presente na respiração celular (IWATA, 1998), também opera como co-fator em processos metabólicos antiinflamatórios envolvendo a enzima superóxido dismutase, SOD, catalisando a dismutação do radical superóxido em oxigênio e peróxido de hidrogênio (VALENTINE; DOUCETTER; POTTER, 2005).

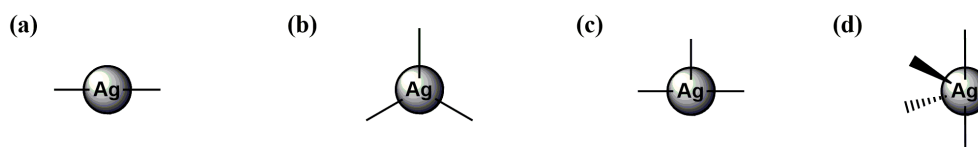
O íon cobre(II) também possui atividade antimicrobiana. Seu caráter nocivo envolve processos oxidativos, uma vez que apresenta reversibilidade entre os estados Cu^+ (reduzido) e Cu^{2+} (oxidado), sendo que em sua forma monovalente pode reagir com o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), gerando radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$) e ânions hidroxilas (OH^-) através de uma reação do tipo Fenton. Essas moléculas, conhecidas como espécies reativas de oxigênio (EROs), podem reagir e danificar irreversivelmente macromoléculas, incluindo proteínas, lipídios e ácidos, levando à morte celular. Outro mecanismo associado aos compostos de cobre é o rompimento dos aglomerados Fe-S da enzima HemN, necessários para a biossíntese de grupos heme. A falha na síntese de hemoproteínas como catalases, peroxidases e óxido nítrico (NO) redutases com seu grupo protético cognato, pode levar ao aumento da toxicidade de espécies reativas e, assim, diminuir a sobrevivência bacteriana. Macrófagos infectados com MTB e outros patógenos estimulam a produção de NO, que pode matar estes invasores por diferentes mecanismos, incluindo a produção de espécies reativas de nitrogênio e oxigênio (FESTA; THIELE, 2011; SHI; DARWIN, 2015).

1.7 O ELEMENTO PRATA.

A ação antimicrobiana do elemento prata e seus sais se mostra ampla, sendo eficaz contra cepas bacterianas *gram*-positivas e *gram*-negativas (JUNG *et al.*, 2008), além de possuir ações fungicidas e antivirais (RUSSEL; HUGO, 1994; THURMANN; GERBA, 1989). Seu uso é datado do final do século XIX, com a solução de nitrato de prata (2%), AgNO₃, como antisséptico e para prevenção de oftalmia neonatal, outros usos notáveis são como agente antimicrobiano, para cuidados preventivos e tratamento de lesões (KLASEN, 2000; MIJNENDONCKX *et al.*, 2013).

O íon Ag⁺ se apresenta como estado de oxidação mais importante e o mais comum, possuindo a configuração eletrônica [Kr] 4d¹⁰, classificado como um ácido mole pela teoria de Pearson, tendo grande afinidade por ligantes nitrogenados, sulfurados e íons haletos (HUHEEY *et al.*, 1993; ATKINS, 2010). As geometrias mais comuns para o centro metálico são lineares, número de coordenação igual a 2, trigonal plana ou forma “T”, número de coordenação igual a 3, tetraédrica ou gangorra, número de coordenação igual a 4 e octaédrica, número de coordenação igual a 6. Alguns exemplos dos modos de coordenação dos complexos de prata(I) são apresentados na Figura 9.

Figura 9 - Geometrias de coordenação destacadas neste trabalho para o íon Ag⁺: linear (a), trigonal plana (b), forma “T” (c) e gangorra (d).



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

A associação de Ag⁺ com antibióticos pode ter seu efeito bactericida justificado através da inibição de sistemas envolvendo a tiorredoxina, Trx, tiorredoxina redutase, TrxR e glutathiona. Essas são responsáveis pela diminuição do estresse oxidativo gerado pelo metabolismo bacteriano e também replicação e reparo do DNA, portanto, sistemas críticos para a viabilidade e proliferação celular. Os sistemas apresentados são dependentes do grupo tiol, -SH, uma vez que a transferência de elétrons ocorre via fosfato de dinucleótido de nicotinamida e adenina, NADPH e, a medida que esta via metabólica é inibida, através da interação do centro metálico com grupos tiol, são geradas, por consequência, EROs, podendo

este ser um dos fatores determinantes para efeitos sinérgicos bactericidas da combinação de íons prata(I) e antibióticos contra cepas bacterianas (ZOU *et al.*, 2018; FREI *et al.*, 2020).

Da mesma forma, a aplicação de íons Ag(I) à sistemas biológicos contendo a enzima SOD, pode resultar na incorporação desse íon aos sítios ativos de Cu e Zn (Cu-Zn SOD), abolindo a atividade desta enzima *in vivo*, podendo deixar a micobactéria mais vulnerável à toxicidade de íons/radicais superóxido.(LEMIRE; HARRISON; TURNER, 2013).

Destacando também, a identificação de proteínas como GAPDH, Gliceraldeído-3-fosfato desidrogenase, como um alvos dos componentes moleculares vitais para o íon Ag(I). Fornecendo a primeira evidência direta que os íons prata(I) podem interromper a via glicolítica através da inibição de um enzima vital, GAPDH, e por consequência, bloquear a respiração celular, e assim, abrir uma nova perspectiva para a concepção de novos inibidores para GAPDH com atividades antimicobacterianas (WANG *et al.*, 2019).

A escolha dos tipos de ligantes, estrutura do ligante, proporção metal:ligante e contra íon, torna possível a obtenção de estruturas com comportamentos singulares, como: clusters metálicos (DAI *et al.*, 2009), polímeros de coordenação (KHLOBYSTOV *et al.*, 2001; ZHANG *et al.*, 2014), unidades discretas (LOBANA *et al.*, 2013; SERPE *et al.*, 2011), e podendo ainda ter estruturas supramoleculares com interações argentofílicas que atuam na estabilização tridimensional do composto (CHU; SWENSON; MACGILLIVRAY, 2005; BARREIRO, 2014).

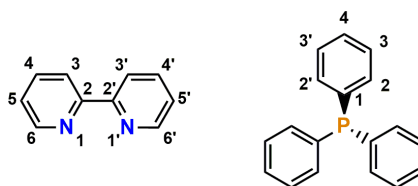
1.8 COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO HETEROLÉPTICOS E ESTRATÉGIAS DE AÇÃO FARMACOLÓGICA.

A elaboração de compostos de coordenação heterolépticos, tem como o intuito o sinergismo entre centro metálico, ligante com conhecida atividade biológica e ligante capaz de modular interações em meio extra/intracelular. As fosfinas (PR_3), são compostos inorgânicos análogos à amônia (NH_3) descritas na literatura por apresentarem atividade biológica, com efeitos bactericidas, anti-inflamatórios e antitumorais, além de existir a possibilidade na mudança nos substituintes ligados ao fósforo, que podem influenciar na atividade, seletividade e estabilidade da molécula, (MARZANO *et al.*, 2009; STAROSTA *et al.*, 2010; KOMARNICKA *et al.*, 2015) a Figura 10 apresenta a estrutura da molécula trifenilfosfina, $P(C_6H_5)_3$.

A motivação para o uso do grupo fosfínico em compostos de coordenação deriva da sua capacidade em estabilizar metais em diversos estados de oxidação, por serem ligantes neutros e também a modulação de parâmetros de atividade, seletividade, estabilidade termodinâmica e cinética do complexo e também sua lipofilicidade, o que facilita a passagem do fármaco pela membrana de natureza lipoproteica (BERNERS- PRICE *et al.*, 1987; CRUZ JÚNIOR, 2010). Nos últimos anos devido as importantes propriedades bioquímicas conferidas ao derivado fosfínico, temos como exemplo, a auronofina, utilizada no tratamento de artrite reumatoide, contendo em sua estrutura a trietilfosfina, $P(C_2H_5)_3$.

Ligantes *N*- heterocíclicos como as biperidinas, $(C_5H_4N)_2$, também possuem grande relevância. As biperidinas, ou dipiridinas, são dímeros da piridina que podem ser obtidos como seis isômeros diferentes: 2,2'-biperidina (Figura 10), 2,3'-biperidina, 3,3'-biperidina, 2,4'-biperidina, 4,4'-biperidina e a 3,4'-biperidina. Devido aos pares de elétrons não-ligantes dos átomos de nitrogênio nos anéis heteroaromáticos, classificados como bases intermediárias pela regra de Pearson, têm sido muito usadas como ligantes na formação de complexos com as mais variadas aplicações. No caso da 2,2'-biperidina, bpy, a formação um anel quelato de 5 membros estabiliza metais que possuem uma alta labilidade, formando complexos estáveis com a maioria dos metais de transição (MCWHINNIE; MILLER, 1970; CONSTABLE; HOUSECROFT, 2019). Devido à alta lipofilicidade, rigidez e possibilidade de criar interações com macromoléculas como o DNA, compostos de coordenação derivados da bpy geram grande interesse no estudo de substâncias para o combate de doenças infecciosas (SAHA *et al.*, 2003).

Figura 10 - Estruturas químicas e numeração da 2,2'-biperidina e trifenilfosfina.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

No sinergismo, tipo de resposta farmacológica, terapêutica ou tóxica, obtida por meio da junção de dois ou mais compostos, a resultante é maior do que a simples soma dos efeitos isolados de cada um dos fármacos. Esse tipo de resposta pode ocorrer com medicamentos que têm os mesmos mecanismos de ação (aditivo), que atuam por distintos modos (somação) ou

com aqueles que agem em diferentes receptores farmacológicos (potencialização) (CAPPELLETY; RYBACK, 1996).

No contexto apresentado, ao se utilizar do conceito de sinergismo para compostos de coordenação, em que o ligante possui propriedades medicinais já catalogadas se coordena a um íon metálico também com ação biológica reconhecida, é possível obter uma molécula com atividade biológica potencializada. A ligação com o centro metálico propicia a diminuição da toxicidade do fármaco/ligante, parâmetro relacionado a menor concentração em comparação ao fármaco/ligante livre (NAVARRO *et al.*, 2009).

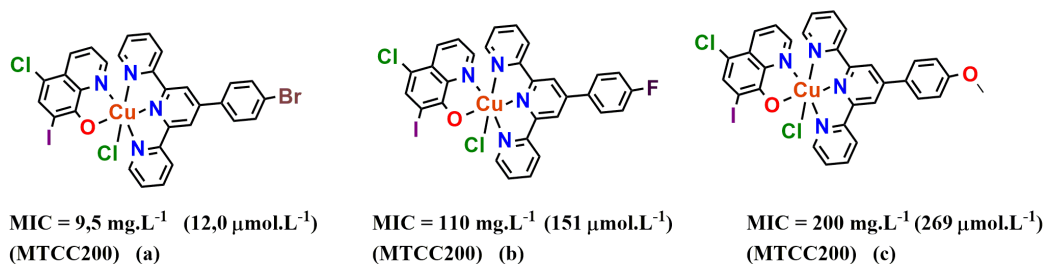
A seguir estão expostos exemplos de complexos metálicos com centros metálicos de Cu(II) ou Ag(I), compostos de coordenação com ligantes quinolínicos e complexos metálicos heterolépticos avaliados contra cepas de MTB.

1.9 COMPLEXOS METÁLICOS E AVANÇOS NA PESQUISA DE NOVOS FÁRMACOS.

SMIT *et al.*, 1980; avaliaram a CI de complexos de sulfato de cobre(II), CuSO₄, e 2,2'-bipiridina ou seus derivados para cepas de *Paracoccus denitrificans*. Destacando também que complexos de Cu(I) com a bpy ou derivados são conhecidos por apresentarem uma forte inibição no crescimento de culturas da bactéria *Mycoplasma gallisepticum* (Smit *et al.*, 1981; 1982).

KHARADI em 2014 descreveu três complexos, com o íon clioquinóico, CLQ, membro da família de medicamentos chamada hidroxiquinolinas que inibem enzimas relacionadas à replicação do DNA. Os compostos apresentados na Figura 11, apresentam fórmulas moleculares [Cu(CLQ)(HL₁₋₃)Cl]·XH₂O, onde HL₁ = 4'-(4-bromofenil)-2,2':6',2''-terpiridina; X = 3 (a), HL₂ = 4'-(4-fluorofenil)-2,2':6',2''-terpiridina; X = 1 (b), e HL₃ = 4'-(4-metoxifenil)-2,2':6',2''-terpiridina; X = 2 (c).

Figura 11 – Compostos de coordenação de cobre(II) com clioquinol.



Fonte: Adaptado de SCARIM (2021).

Para MTB, o composto (a) exibiu um valor promissor de CIM de 9,5 mg.L⁻¹. Já os compostos (b) e (c) apresentaram valores de CIM₉₀ de 110 mg.L⁻¹ e 200 mg.L⁻¹, respectivamente. Além disso, todos os compostos apresentaram promissora atividade antibacteriana para cepas *gram*-negativas (valores de CIM₉₀ de 0,7 a 3,7 mg.L⁻¹) e *gram*-positivas (valores de CIM₉₀ entre 0,5 e 2,6 mg.L⁻¹). As atividades antioxidantes redutoras férricas, FRAP, foram realizadas com valores de 332 mmol.100 g⁻¹ (a), 404 mmol.100 g⁻¹ (b), 336 mmol.100 g⁻¹ (c). Esses resultados mediram sua capacidade de reduzir o complexo TPTZ-Fe(III) ao complexo TPTZ-Fe(II).

SEGURA e colaboradores (2014) apresentaram três novos complexos baseados em Ag(I) contendo ligantes *N,N*-quelato, phen (1,10-fenantrolina), bpy, e tioureia (tio). Esses complexos têm fórmulas moleculares de [$\{Ag(phen)(\mu\text{-tio})\}_2\}(NO_3)_2$ (a), [$\{Ag(phen)(\mu\text{-tio})\}_2\}(CF_3SO_3)_2$ (b), e [$\{Ag(bpy)(\mu\text{-tio})\}_2\}(NO_3)_2$ (c). Esses compostos foram testados contra MTB (H₃₇Rv - ATCC 27294), apresentando promissora atividade anti-TB com valores de CIM₉₀ de 4,7 mg.L⁻¹ [11,0 μM, IS = 0,46; (a)], 7,3 mg.L⁻¹ [14,2 μM, IS = 4,48; (b)], e >25 mg.L⁻¹ [não determinado em μM, IS não determinado, (c)] (Figura 12).

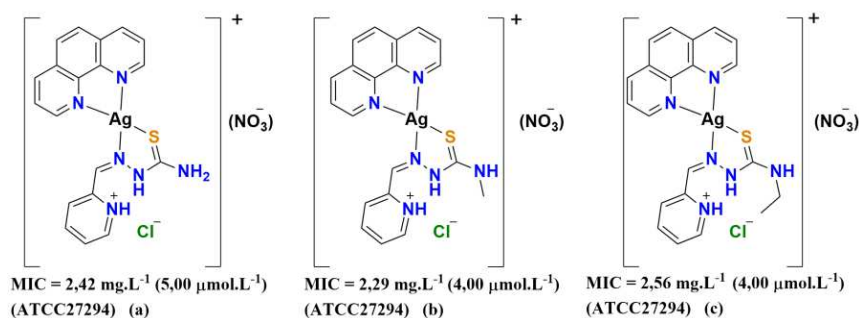
Figura 12 - Compostos de coordenação de Ag(I) heterolépticos com ligantes bpy, phen e tio.



Fonte: Adaptado de SCARIM (2021)

Recentemente, SILVA e colaboradores (2020) sintetizaram e caracterizaram três novos complexos à base de prata(I), Figura 13, com 2-formilpiridina tiossemicarbazonas e phen. Esses complexos foram avaliados quanto à atividade contra MTB (H₃₇Rv - ATCC 27294), célula tumoral de mama humana (MCF-7, MDA-MB-231), linhas de células tumorais de pulmão (A549), e um linha celular não tumoral (MCF-10A).

Figura 13 - Compostos de coordenação heterolépticos de Ag(I) com ligantes phen e 2-formilpiridina tiossemicarbazonas.

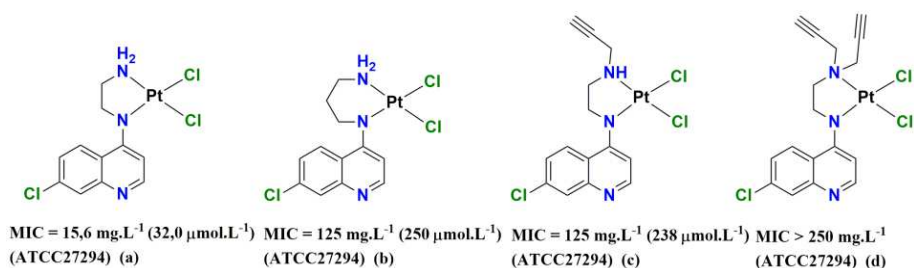


Fonte: Adaptado de SCARIM (2021).

Esses compostos mostraram valores CC₅₀ de 48,55 μM (a), 21,19 μM (b) e 12,0 μM (c), e os resultados demonstraram valores de CIM₉₀ promissoras de 2,29 a 2,56 mg.L⁻¹ (3,75-4,05 mmol.L⁻¹; IS = 4,68-20,06) contra MTB (Figura 13). Para atividade antiproliferativa, os complexos exibiram valores elevados de CI₅₀ que variaram de 1,49 a 2,64 μM (células A549), 11,07 a 20,9 μM (células MCF-7) e 3,87 a 9,54 μM (células MDA-MB-231).

CARMO e colaboradores (2011) sintetizaram, caracterizaram e avaliaram quatro novos complexos à base de platina(II) com 7-cloro-4-aminoquinolinas (Figura 14, a-d) contra MTB (H₃₇Rv – ATCC 27294). O complexo à base de platina(II) (a) apresentou o valor para CIM₉₀ de 15,6 mg.L⁻¹, enquanto os outros compostos (b-d) apresentaram valores de CIM₉₀ > 125 mg.L⁻¹.

Figura 14 - Compostos de coordenação de Pt(II) com ligantes 7-cloro-4-aminoquinolínicos.



Fonte: Adaptado de SCARIM (2021).

Dessa forma, a coordenação de compostos derivados do esqueleto estrutural quinolínico aos íons metálicos biologicamente ativos, tais como os íons Cu(II) e Ag(I) e/ou complexos heterolépticos é uma via proeminente para o combate e tratamento de cepas multirresistentes de *M. tuberculosis*.

2 OBJETIVOS

Apresentada a introdução desse trabalho, destaca-se abaixo o objetivo geral e os objetivos específicos dessa pesquisa.

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo principal deste trabalho é a síntese, caracterização e estudo da atividade biológica de 5 derivados quinolínicos, 4,7-DCQ; 4,7-ACQ1,2; 4,7-ACQ1,3; 4,7-ACQ1,4; 4,7-ACQofen e duas classes de complexos de cobre(II) e de prata(I). A primeira classe de compostos de coordenação é composta por complexos de cobre(II) e complexos de prata(I) com derivados quinolínicos. E a segunda classe é composta por complexos heteroléticos de prata(I) contendo os ligantes 4,7-DCQ e bpy ou PPh₃. Por fim, objetivou-se realizar o estudo da atividade biológica de compostos de coordenação e derivados da combinação da 4,7-dicloroquinolina e diaminas alquiladas e aromáticas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Obtenção de quatro ligantes pela substituição nucleofílica aromática do cloro na posição 4- da 4,7-dicloroquinolina por 1,2-diaminoetano; 1,3-diaminopropano; 1,4-diaminobutano ou *o*-fenilendiamina;
- b) Sintetizar e caracterizar compostos de coordenação heteroléticos com os ligantes 4,7-dicloroquinolina, 2,2'-bipiridina/trifenilfosfina com os sais metálicos: nitrato de cobre(II) tri-hidratado, Cu(NO₃)₂.3H₂O, e nitrato de prata, AgNO₃;
- c) Sintetizar e caracterizar compostos de coordenação com os ligantes híbridos e sais metálicos: nitrato de cobre(II) tri-hidratado, Cu(NO₃)₂.3H₂O, e nitrato de prata, AgNO₃;
- d) Submeter os compostos para testes biológicos dos ligantes e compostos de coordenação contra cepas de *M. tuberculosis* desenvolvidos em parceria com o Prof. Dr. Fernando R. Pavan, da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho/Araraquara-SP.

3 PARTE EXPERIMENTAL

Neste tópico são apresentados reagentes, aparatos instrumentais utilizados, além das sínteses realizadas durante a execução do projeto.

3.1 REAGENTES

Todos os reagentes químicos utilizados são de grau analítico e não houve purificação prévia para seu manuseio.

Os solventes utilizados foram: acetonitrila 99,5% (Neon), álcoois etílico e metílico 95,0% (Synth), hexano 95,0% (Synth), diclorometano 99,5% (Dinâmica), clorofórmio 99,8% (Synth), etoxietano 98,0% (Synth), dimetilsulfóxido 99,9% (Dinâmica) e dimetilsulfóxido- d_6 99,0% (Sigma-Aldrich);

Os reagentes 4,7-dicloroquinolina (99%), 1,2-diaminoetano (99%), 1,3-diaminopropano (99%), 1,4-diamonobutano (99%) e *o*-fenilenodiamina (99,5%), nitrato de prata (99%) e nitrato de cobre (II) tri-hidratado (99%), 2,2'-bipiridina (99%) e trifenilfosfina (99%) foram adquiridos da Sigma-Aldrich e o hidróxido de sódio micro pérolas (100%) e sulfato de sódio anidro (99%) foram adquiridos da Synth;

3.2 APARATO INSTRUMENTAL

Os equipamentos utilizados nessa pesquisa estão localizados nas seguintes universidades: Universidade Federal de Juiz de Fora, Universidade Federal de Uberlândia e Universidade Estadual de Campinas.

3.2.1 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

Os espectros de RMN de ^1H , ^{13}C , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e correlação HMBC $\{^{15}\text{N}, ^1\text{H}\}$ em solução foram obtidos utilizando o espectrômetro de RMN modelo *Bruker Avance III HD 500 MHz*, onde o solvente utilizado para o preparo das amostras foi DMSO- d_6 . O equipamento está alocado no departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF). Os deslocamentos químicos foram expressos em parte por milhão (ppm) relativos ao tetrametilsilano (^1H e ^{13}C), ácido fosfórico (^{31}P) e amônia (^{15}N).

3.2.2 Espectroscopia de absorção vibracional na região do Infravermelho

Os espectros na região do Infravermelho (IR) foram obtidos em uma faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , utilizando como parâmetro de medida 256 scans, utilizando o espectrofotômetro *Bruker FT-IR ATR* via módulo - diamante, com resolução de 4 cm^{-1} . Alocado no departamento de Química da UFJF.

3.2.3 Espectroscopia vibracional de espalhamento Raman

Os espectros Raman em estado sólido foram obtidos em um espectrofotômetro *Bruker RFS 100 FT-Raman*, do Departamento de química da UFJF, com radiação excitante $\lambda_0 = 1064$ nm a partir de um laser Nd:YAG, no intervalo espectral entre 4000 e 50 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} , utilizando como parâmetro de medida de 1024 scans, e potência de 15 mW.

3.2.4 Espectroscopia de Absorção eletrônica na região do Ultravioleta e Visível

As medidas espectroscópicas no UV-VIS, foram realizadas utilizando o equipamento Ocean Optics fiber, modelo USB 2000, e cubetas de Quartzo de 10 mm (2,0 mL), do departamento de Química da UFJF. As soluções analisadas foram preparadas em DMSO em triplicata.

3.2.5 Análise elementar

As análises elementares para carbono, hidrogênio e nitrogênio, em triplicata, foram realizadas utilizando os equipamentos analisadores *Thermoscientific CHNS-O modelo Flash 2000* do departamento de Química da UFJF, *Perkin Elmer 2400 CHNS/O Analyzer*, do Instituto de Química da UNICAMP e *PerkinElmer, modelo Series II 2400* do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

3.2.6 Ponto de Fusão

As faixas de fusão foram mensuradas, em triplicata, através de um aparelho digital de ponto de fusão modelo MQAPF/Microquímica do departamento de Química da UFJF.

3.2.7 Condutivímetro

As medidas de condutividade foram realizadas em triplicata com o condutivímetro MS Tecnopon – mCA 150 ($k=0,9244037$), do departamento de Química da UFJF. Calibrado com uma solução padrão de KCl, $146,9 \mu\text{S}/\text{cm} \pm 0,5\%$ (25°C) (MS Tecnopon).

3.2.8 Difração de raios X por policristais

Os dados de difração de raios X foram obtidos para amostras policristalinas com o difratômetro *Bruker AXS D8 da Vinci*, equipado com detector *linear Lynxeye position sensitive* (PSD) radiação $\text{CuK}\alpha$, filtro de Ni, do departamento de Química da UFJF.

Para a determinação estrutural dos compostos, dados obtidos por difratometria de raios X por policristais foram tratados no programa TOPAS. Através da indexação dos primeiros 22 planos de reflexão foi possível atribuir o sistema cristalino, grupo espacial e seus respectivos parâmetros de cela. Na etapa – *refinement*, os corpos rígidos dos ligantes e íons foram construídos através do formalismo da matriz *Z* com base em dados descritos na literatura (COELHO, 2000, 2003). Parâmetros térmicos isotrópicos foram configurados e atribuídos a todos os átomos. Para os casos, parâmetros cristalográficos foram refinados usando o método de Rietveld e parâmetros de background foram modelados por uma função polinômial de Chebyshev.

3.2.9 Difração de raios X por monocristal

Para a obtenção de dados de difração de raios X por monocristal foi utilizado o difratômetro *Supernova Agilent*, com detector de área CCD ATLAS S2, do departamento de Química da UFJF.

Os dados de difração dos compostos foram coletados, refinados e reduzidos através do pacote de programas CrysAlisPRO 1.171.41.93a (RIGAKU, 2020). As estruturas cristalinas foram resolvidas utilizando-se o programa SHELXT 2018/2 (SHELDRICK, 2015a) e refinadas utilizando-se o SHELXL 2018/3 (SHELDRICK, 2015b).

3.3 SÍNTESE DOS LIGANTES

A substituição nucleofílica aromática do cloro na posição 4- da 4,7-dicloroquinolina por diaminas correspondentes foi pautada pelo método de síntese dos respectivos compostos reportado por SOUZA e colaboradores (SOUZA, 2017).

3.3.1 Síntese dos ligantes derivados de diaminas alifáticas

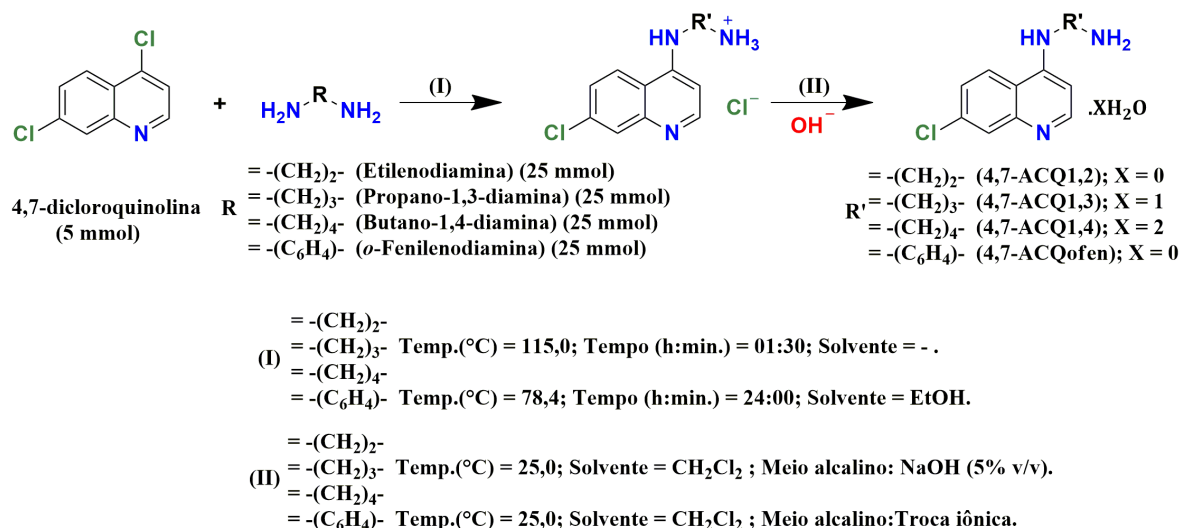
Os ligantes 4,7-ACQ1,2; 4,7-ACQ1,3 e 4,7-ACQ1,4; foram preparados por meio da adição direta da respectiva diamina (25 mmol) em 0,9925 g (5 mmol) de 4,7-dicloroquinolina, utilizando um sistema reacional com condensador de refluxo, a aproximadamente 115,0 °C por 2 horas sob agitação constante. Em seguida, o término das reações foi verificado via CCD, utilizando placas de sílica ancorada em alumínio e indicador: F-254 (Silicycle), e então, o material obtido resfriado à temperatura ambiente e solubilizado em 10 mL de diclorometano (CH₂Cl₂) e as soluções resultantes foram submetidas a extração (4x) com solução aquosa de hidróxido de sódio a 5% (v/v). Com intuito de remover água residual, uma quantidade adequada de sulfato de sódio anidro (Na₂SO₄) foi adicionada à fração orgânica, e em seguida, a suspensão resultante foi filtrada, onde a solução orgânica foi mantida em repouso para a evaporação do solvente. Por fim, a purificação dos materiais policristalinos resultantes foi realizada por meio da lavagem utilizando 100 mL de hexano/clorofórmio (8:2) e os sólidos resultantes foram submetidos às análises elementar, espectroscópica, estrutural e biológica. O Esquema 1 ilustra, de forma genérica, a rota sintética dos ligantes.

3.3.2 Síntese do ligante derivado da diamina aromática

O ligante *N*¹-(7-cloroquinolin-4-il)benzeno-1,2-diamina (4,7-ACQofen), foi sintetizado vertendo-se 7,5 mL de uma solução etanólica contendo 0,5186 g (4,95 mmol) de *o*-fenilenodiamina diretamente a 7,5 mL de uma solução etanólica contendo 5,00 mmol, 0,9925 g, de 4,7-dicloroquinolina em um sistema reacional com condensador de refluxo, à 78,4 °C por 48 horas, sob agitação constante. O precipitado amarelo resultante após a síntese foi filtrado e lavado com diclorometano, afim de se obter apenas a forma da diamina monossubstituída, uma vez que a forma dissubstituída é facilmente solubilizada no solvente escolhido para a lavagem, então o precipitado foi mantido em temperatura ambiente para a evaporação do CH₂Cl₂ residual.

Com o intuito de obter a forma neutra do ligante, uma vez que este encontrava-se como cloridrato, o composto foi solubilizado em 10 mL de etanol e a solução resultante foi submetida à extração por cromatografia de troca iônica via resina de troca iônica: Amberlite IRA-400, forma iônica: cloreto (Sigma-Aldrich), utilizando como fase móvel etanol anidro e reagente nitrato de prata (AgNO_3) 5% (m/v), para análise qualitativa da composição de alíquotas, onde a solução etanólica contendo o produto desejado foi mantida em repouso para a evaporação do solvente, obtendo, por fim, monocristais do ligante 4,7-ACQofen adequados para determinação estrutural. Esse composto também foi submetido às análises elementar, espectroscópica e biológica. O Esquema 1 ilustra, de forma genérica, a rota sintética dos ligantes.

Esquema 1 – Rota de síntese dos ligantes.



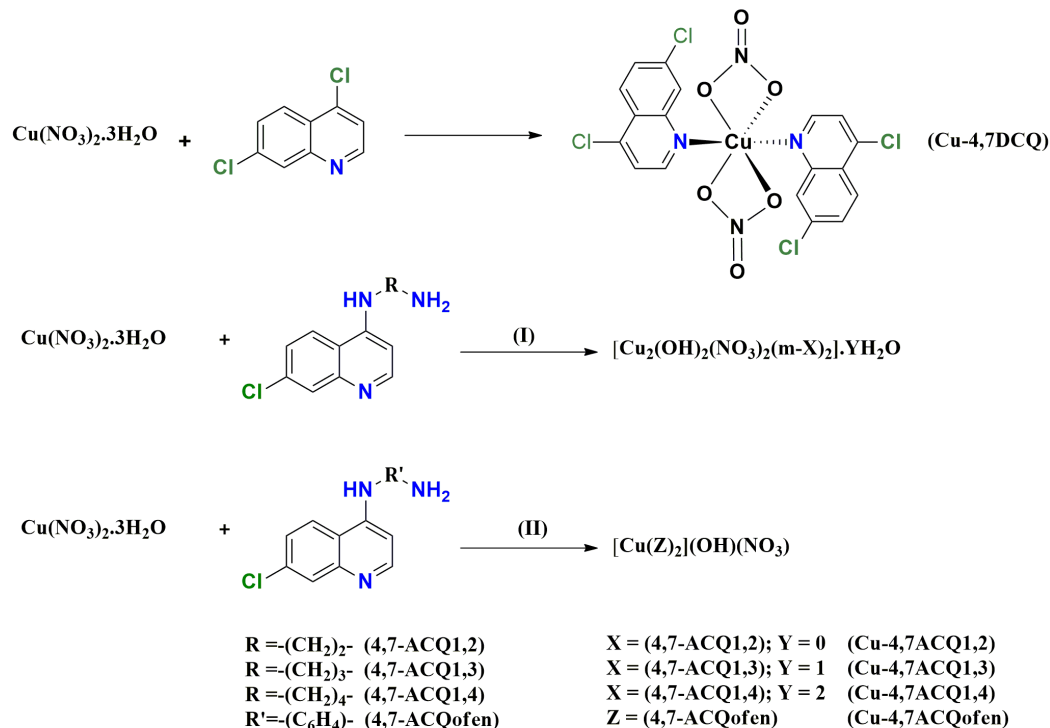
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

3.4 SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE Cu(II) COM LIGANTES QUINOLÍNICOS

A síntese do complexo Cu-4,7DCQ; deu-se através da adição de uma solução metanólica de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1,00 mmol, dissolvidos em ≈ 5 mL) à solução metanólica contendo o ligante 4,7-dicloroquinolina (2,00 mmol, dissolvidos em ≈ 5 mL) por meio do gotejamento e a solução resultante foi mantida sob agitação por 10 minutos em temperatura ambiente. Após a formação do precipitado, a mistura resultante foi submetida à filtração simples. Foi utilizada uma solução metanólica (3x) em um total de 30 mL para lavar o precipitado. O sólido resultante foi solubilizado em etanol à uma temperatura de 60 °C e deixado em repouso a 25 °C onde ocorreu a formação de cristais adequados para análise de

difração de raios X por monocristal. Por fim, o material cristalino foi também avaliado via análises elementar, espectroscópica, estrutural e biológica. O Esquema 2 expõe de forma genérica a síntese dos complexos.

Esquema 2 - Rota de síntese dos complexos de Cu(II) com derivados da quinolina.



- (I) Proporção (Cu²⁺:4,7-DCQ) = 1:2; Temp.(°C) = 25,0; Tempo (h:min.) = 00:10;
Solvente = MeOH; Método = Gotejamento e agitação.
- (II) Proporção (Cu²⁺:Lig) = 1:3; Temp.(°C) = 25,0; Tempo (h:min.) = 01:00;
Solvente = CH₃CN: MeOH/(C₂H₅)₂O; Método = Gotejamento e agitação.

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

A síntese dos complexos Cu-4,7ACQ1,2; Cu-4,7ACQ1,3; Cu-4,7ACQ1,4 e Cu-4,7ACQofen foi realizada pelo método de gotejamento lento, onde 10 mL da solução metanol:etoxietano (1:1) contendo 3 mmol do respectivo ligante, foi adicionada à solução de acetonitrila contendo Cu(NO₃)₂·3H₂O (1,00 mmol, dissolvidos em ≈ 5 mL), e a solução resultante foi mantida sob agitação em temperatura ambiente, havendo o aferimento do pH com decréscimo de 5 para 3, em média. Possivelmente pela hidrólise da água, onde forma-se o íon hidróxido que se coordena ao centro metálico e o íon H₃O⁺ que permanece em solução.

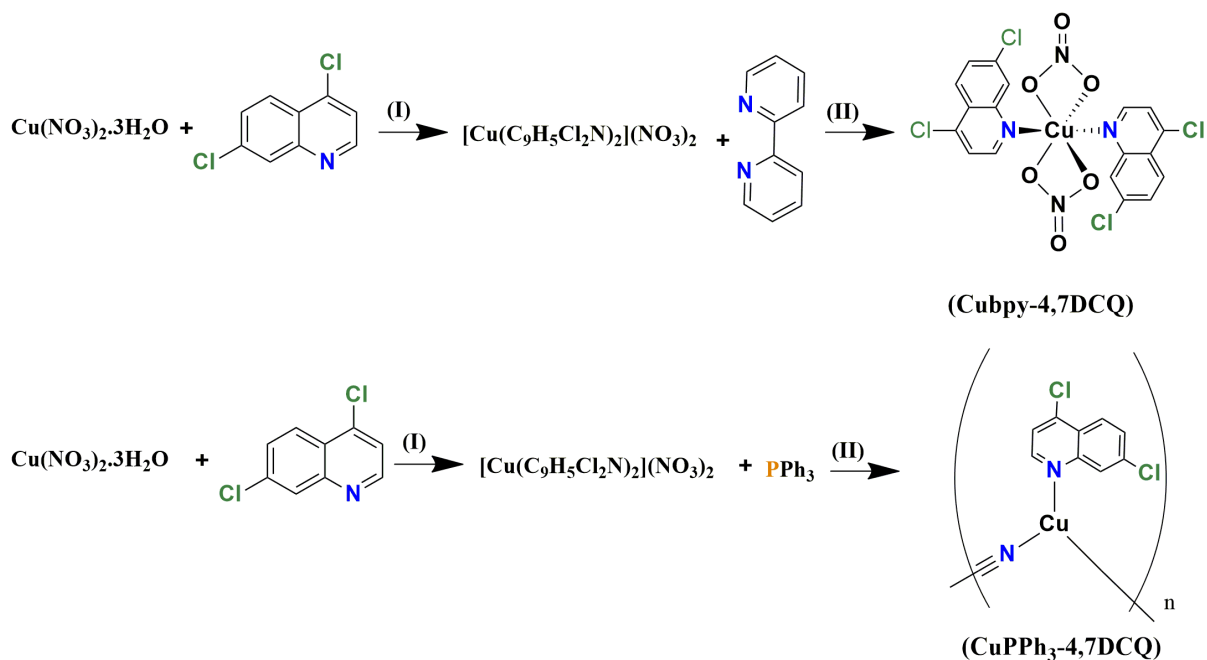
Após a formação dos precipitados, as misturas foram mantidas sob agitação por uma hora e os sólidos resultantes foram submetidos à filtração simples. A lavagem foi realizada

utilizando uma solução metanólica (3x) em um total de 30 mL da solução. Após a evaporação dos solventes, os precipitados foram avaliados via análises elementar, espectroscópica, estrutural e biológica.

3.5 SÍNTESE DOS COMPLEXOS HETEROLÉPTICOS DE Cu(II)

O Esquema 3 expõe de forma genérica a síntese dos complexos.

Esquema 3 - Rota de síntese dos complexos heterolépticos de Cu(II) com 4,7-DCQ e bpy/PPh₃.



- = (Cubpy-4,7DCQ) Proporção (Cu^{2+} :4,7-DCQ) = 1:6; Temp.(°C) = 82,0; Tempo (h:min.) = 24:00;
 (I) Solvente = CH_3CN ; Método = Refluxo.
 = (CuPPh₃-4,7DCQ) Proporção (Cu^{2+} :4,7-DCQ) = 1:2; Temp.(°C) = 25,0; Tempo (h:min.) = 00:15;
 Solvente = CH_3CN ; Método = Agitação.
 = (Cubpy-4,7DCQ) Proporção (Cu^{2+} :bpy) = 1:1; Temp.(°C) = 82,0; Tempo (h:min.) = 24:00;
 (II) Solvente = CH_3CN ; Método = Agitação.
 = (CuPPh₃-4,7DCQ) Proporção (Cu^{2+} :PPh₃) = 1:2; Temp.(°C) = 25,0; Tempo (h:min.) = 00:15;
 Solvente = CH_3CN ; Método = Agitação.

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

A síntese dos complexos Cubpy-4,7DCQ e CuPPh₃-4,7DCQ; Síntese (I), deu-se através da adição de uma solução de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em acetonitrila (1,00 mmol, dissolvidos em ≈ 5

mL) à solução contendo o ligante 4,7-dicloroquinolina também em acetonitrila (1,00 mmol em ≈ 5 mL) por meio do gotejamento e a solução resultante foi mantida sob agitação em refluxo para o sistema Cubpy-4,7DCQ e 25,0 °C em agitação para o sistema CuPPh₃-4,7DCQ.

Após o tempo descrito no Esquema 3 foi adicionada uma solução contendo o respectivo ligante secundário em acetonitrila (dissolvido em ≈ 5 mL) síntese (II), por meio do gotejamento e a solução resultante foi mantida sob agitação.

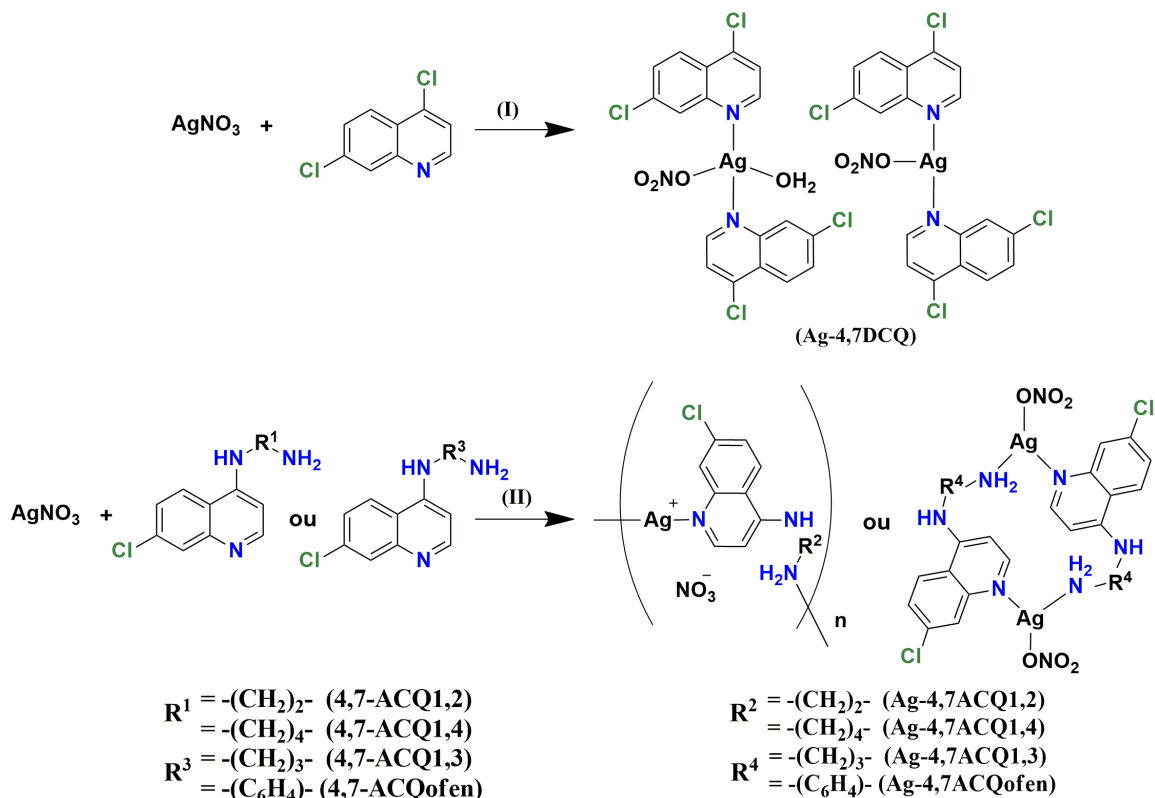
Ao final das reações, foram obtidos os sólidos policristalinos dos complexos [Cu(NO₃)(bpy)]_n para a síntese Cubpy-4,7DCQ e [Cu(CN)(C₉H₅Cl₂N)]_n para a síntese CuPPh₃-4,7DCQ. Os complexos obtidos foram caracterizados por difração de raios X por monocristal, CuPPh₃-4,7DCQ e por policristais, Cubpy-4,7DCQ. O difratograma obtido para Cubpy-4,7DCQ e estrutura cristalina para o composto CuPPh₃-4,7DCQ estão expostos no APÊNDICE I.

3.6 SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE Ag(I) COM LIGANTES QUINOLÍNICOS

A síntese dos complexos Ag-4,7DCQ; Ag-4,7ACQ1,2; Ag-4,7ACQ1,3; Ag-4,7ACQ1,4 e Ag-4,7ACQofen, deu-se através da adição de uma solução de AgNO₃ (1,00 mmol, dissolvidos em ≈ 5 mL) à solução contendo o respectivo ligante (≈ 10 mL) por meio do gotejamento e a solução resultante foi mantida sob agitação em temperatura ambiente, sendo o sistema protegido da luz externa. Após a agitação mecânica da solução contendo o composto Ag-4,7DCQ; esta foi mantida em repouso e, após três dias, foi notada a presença de cristais, levados para filtração e, após a evaporação do solvente, o material cristalino foi avaliado via análises elementar, espectroscópica, estrutural e biológica.

Já para os complexos contendo ligantes 7-cloro-4-aminoquinolínicos, após a formação dos precipitados, as misturas foram mantidas sob agitação por uma hora e os sólidos resultantes foram filtrados e lavados utilizando 10 mL de uma solução metanólica, o processo de lavagem foi realizado três vezes. Após a evaporação dos solventes, os materiais policristalinos foram avaliados via análises elementar, espectroscópica, estrutural e biológica. O Esquema 4 expõe de forma genérica a síntese dos complexos.

Esquema 4 - Rota de síntese dos complexos de Ag(I) com derivados quinolínicos.



- (I) Proporção ($\text{Ag}^+:\text{4,7-DCQ}$) = 1:2; Temp.(°C) = 25,0; Tempo (h:min.) = 01:00;
Solvente = CH_3CN ; Método = Gotejamento e agitação.
- (II) Proporção ($\text{Ag}^+:\text{Lig}$) = 1:1; Temp.(°C) = 25,0; Tempo (h:min.) = 01:00;
Solvente = MeOH ; Método = Gotejamento e agitação.

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

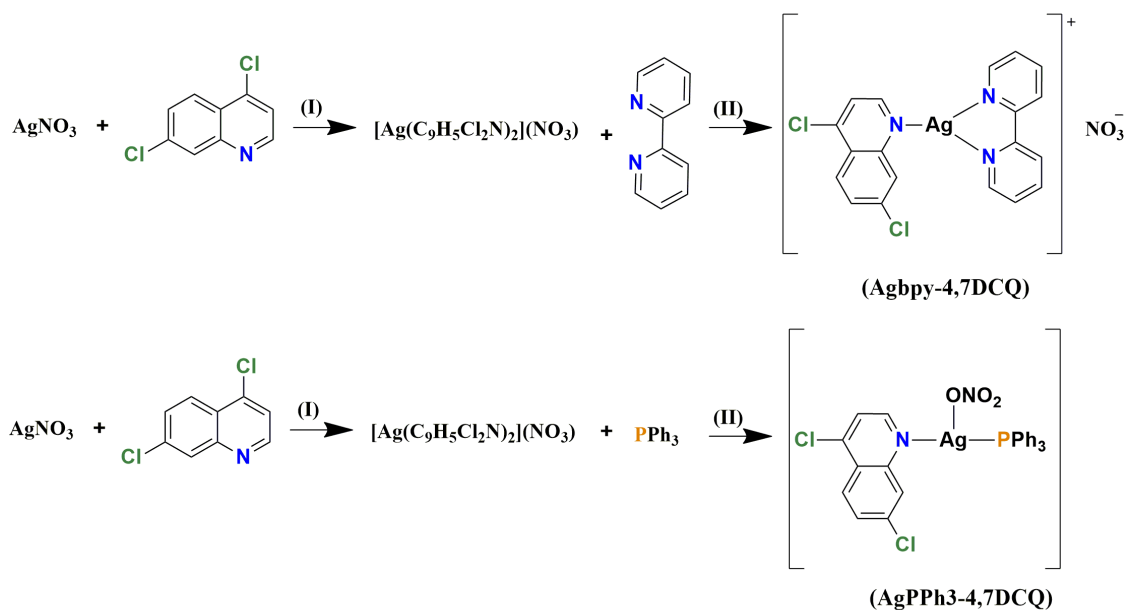
3.7 SÍNTESE DOS COMPLEXOS HETEROLÉPTICOS DE Ag(I)

A síntese dos complexos Agbpy-4,7DCQ e $\text{AgPPh}_3\text{-4,7DCQ}$; Esquema 5 (I), deu-se através da adição de uma solução de AgNO_3 em acetonitrila (1,00 mmol, dissolvidos em ≈ 5 mL) à solução contendo o ligante 4,7-dicloroquinolina em acetonitrila (1,00 mmol em ≈ 5 mL), por meio do gotejamento e a solução resultante foi mantida sob agitação por 10 minutos em temperatura ambiente sendo o sistema protegido da luz externa.

Após dez minutos, foi adicionada ao sistema reacional, uma solução contendo o respectivo ligante secundário também em acetonitrila (1,00 mmol, dissolvidos em ≈ 5 mL) (II), por meio do gotejamento e a solução resultante foi mantida sob agitação por 10 minutos em temperatura ambiente.

Após a agitação mecânica da solução contendo os compostos Agbpy-4,7DCQ e AgPPh₃-4,7DCQ; foram mantidas em repouso e após uma semana, foi notada a presença de cristais, levados para filtração e após a evaporação do solvente, o material cristalino foi avaliado via análises elementar, espectroscópica, estrutural e biológica. O Esquema 5 expõe de forma genérica a síntese dos complexos.

Esquema 5 – Rota de síntese dos complexos heteroléticos de Ag(I) com 4,7-DCQ e bpy/PPh₃.



- (I) Proporção (Ag⁺:4,7-DCQ) = 1:1; Temp.(°C) = 25,0; Tempo (h:min.) = 00:10;
Solvente = CH₃CN; Método = Gotejamento e agitação.
- (II) Proporção (Ag⁺:Lig) = 1:1; Temp.(°C) = 25,0; Tempo (h:min.) = 00:10;
Solvente = CH₃CN; Método = Gotejamento e agitação.

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir, serão expostos os resultados obtidos neste trabalho.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES

As atribuições dos sinais observados nos espectros de RMN, de IV no UV-VIS foram realizadas de acordo com a literatura (SMITH, 2019; ANTINARELLI *et al.*, 2012; FERNANDES *et al.*, 2016; CORREIA *et al.*, 2015; SOUZA *et al.*, 2017; FULMER *et al.*, 2010; MARY *et al.*, 2008; PODUNAVAC-KUZMANOVIĆ; CVETKOVIĆ; VOJINOVIĆ, 2004; AGUIRRE; GUTIÉRREZ; GIRALDO, 2011; BARREIRO *et al.*, 2007).

Figura 15 – Estrutura molecular da 4,7-dicloroquinolina (4,7-DCQ)

-**Fórmula molecular:** C₉H₅Cl₂N.

-**Massa molar:** 198,05 g.mol⁻¹.

-**Características físicas:** Sólido cristalino incolor.

-**FF:** 86-87 °C.

-**IV (256 coad., cm⁻¹):** 3080 - 3030 v(CH);

1606 - 1485 v(CC + C=N); 1072 (vCCl + δCH)_{no plano}.

-**Raman (1024 coad., 15 mW, cm⁻¹):** 3073 - 3037 v(CH);

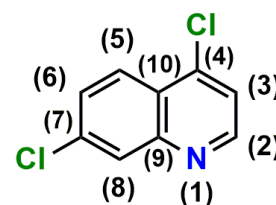
1608 - 1490 v(CC + CN); 1074 (vCCl + δCH)_{no plano}.

-**UV-VIS (nm, DMSO)(ε, M⁻¹.cm⁻¹)(2,5x10⁻⁵ mol.L⁻¹):** 309 (π-π*) (7441); 323 (π-π*) (7952).

-**RMN (¹H, 500 MHz, DMSO-*d*₆) δ(ppm):** δ 7,77 [m, 2H, CH(arom), H(3), H(6)]; 8,13 [d, 1H, CH(arom), H(8), *J*= 2,0Hz, H(6)/H(8) – para]; 8,18 [d, 1H, CH(arom), H(5), *J*= 9,0Hz, H(5)/H(6) - orto]; 8,86 [d, 1H, CH(arom), H(2), *J*= 5,0Hz, H(2)/H(3) - orto].

-**RMN (¹³C, 125 MHz, DMSO-*d*₆) δ(ppm):** δ 151,99 [C(2)]; 148,85 [C(9)]; 141,44 [C(4)]; 135,49 [C(7)]; 128,80[C(6)]; 128,17[C(8)]; 125,92 [C(5)]; 124,36 [C(10)]; 122,15 [C(3)].

-**RMN (¹⁵N, HMBC, DMSO-*d*₆) δ(ppm):** δ 308,43 [N(1)].



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 16 - Estrutura molecular da *N*^l-(7-cloroquinolin-4-il)etano-1,2-diamina (4,7-ACQ1,2)

-**Fórmula molecular:** C₁₁H₁₂ClN₃.

-**Massa molar:** 221,68 g.mol⁻¹.

-**Características físicas:** Sólido branco.

-**FF:** 138-140 °C.

- **Rendimento:** 80%.

-**R_f** = 0,2 (Eluente: CH₂Cl₂/MeOH, 90:10).

Revelador: luz UV.

-**IV (256 coad., cm⁻¹):** 3353 $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$; 3238 $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$; 3053 - 2959 $\nu(\text{CH})$; 2850 $\nu(\text{CH}_2)$; 1580 $\nu(\text{CC} + \text{C}=\text{N})$; 1241 $\nu(\text{R}_2\text{NH})$; 1074 ($\nu\text{CCl} + \delta\text{CH}$)_{no plano}.

-**Raman (1024 coad., 15 mW, cm⁻¹):** 3357 $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$; 3234 $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$; 3072 - 2964 $\nu(\text{C-H})$; 2856 $\nu(\text{CH}_2)$; 1581 $\nu(\text{CC} + \text{CN})$; 1244 $\nu(\text{R}_2\text{NH})$; 1077 ($\nu\text{CCl} + \delta\text{CH}$)_{no plano}.

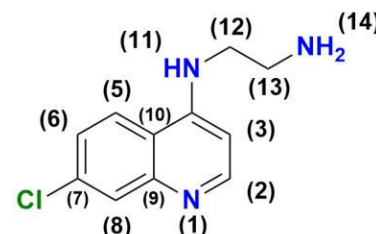
- **UV-VIS (nm, DMSO)(ϵ , M⁻¹.cm⁻¹)(2,5x10⁻⁵ mol.L⁻¹):** 337 (π - π^*) (8973).

-**RMN (¹H, 500 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm):** δ 8,38 [d, 1H, ³*J* = 5,5 Hz, H(2)]; 8,28 [d, 1H, ³*J* = 9,0 Hz, H(5)]; 7,77 [d, 1H, ⁴*J* = 1,5 Hz, H(8)]; 7,43 [dd, 1H, ³*J* = 9,0 Hz e ⁴*J* = 2,0 Hz, H(6)]; 7,28 [s, 1H, H(11)]; 6,49 [d, 1H, ³*J* = 5,5 Hz, H(3)]; 3,27 [qt, 2H, ³*J* = 5,5 Hz, H(12)]; 2,82 [t, 2H, ³*J* = 5,5 Hz, H(13)].

-**RMN (¹³C, 125 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm):** δ 152,0 [C(2)]; 150,5 [C(4)]; 149,1 [C(9)]; 133,6 [C(7)]; 127,5 [C(8)]; 124,2 [C(5)/C(6)]; 117,6 [C(10)]; 98,8 [C(3)]; 45,8 [C(12)]; 40,0 [C(13)] – encoberto pelo solvente].

-**RMN (¹⁵N, HMBC, DMSO-*d*₆) δ (ppm):** δ 267,19 [N(1)]; 81,29 [N(11)]; 13,80 [N(14)].

-**CHN [Exp.(Calc.)](%):** 58,81 (59,60); 5,47 (5,46); 17,93 (18,95).



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 17 - Estrutura molecular da *N*^l-(7-cloroquinolin-4-il)propano-1,3-diamina monoidratada (4,7-ACQ1,3)

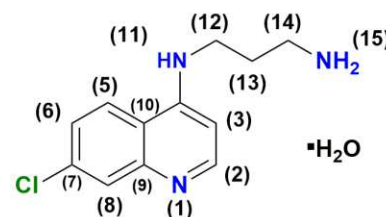
-**Fórmula molecular:** C₁₂H₁₆ClN₃O.

-**Massa molar:** 253,73 g.mol⁻¹.

-**Características físicas:** Sólido branco.

-**FF:** 97-99 °C.

- **Rendimento:** 78%.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

- R_f = 0,2 (Eluente: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$, 90:10).

Revelador: luz UV.

-IV (256 coad., cm^{-1}): 3348 $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$; 3256 $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$;

3057 - 2951 $\nu(\text{CH})$; 2864 $\nu(\text{CH}_2)$; 1583 $\nu(\text{CC} + \text{CN})$; 1221 $\nu(\text{R}_2\text{NH})$; 1085 ($\nu\text{CCl} + \delta\text{CH}$)_{no plano};
702 $\delta(\text{OH})$ (H_2O).

-Raman (1024 coad., 15 mW, cm^{-1}): 3353 $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$; - $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$; 3068 - 2964 $\nu(\text{CH})$; 2869 $\nu(\text{CH}_2)$; 1579 $\nu(\text{CC} + \text{CN})$; 1224 $\nu(\text{R}_2\text{NH})$; 1081 ($\nu\text{CCl} + \delta\text{CH}$)_{no plano}.

- UV-VIS (nm, DMSO)(ϵ , $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)($2,5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$): 336 (π - π^*) (22248).

-RMN (^1H , 500 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm): δ 8,36 [d, 1H, $^3J = 5,0$ Hz, H(2)]; 8,26 [d, 1H, $^3J = 9,0$ Hz, H(5)]; 7,77 [d, 1H, $^4J = 2,2$ Hz, H(8)]; 7,50 [s, 1H, H(11)]; 7,42 [dd, 1H, $^3J = 9,0$ Hz e $^4J = 2,2$ Hz, H(6)]; 6,33 [d, 1H, $^3J = 5,5$ Hz, H(3)]; 3,31 [t, 2H, $^3J = 7,9$ Hz, H(12)]; 2,66 [t, 2H, $^3J = 6,6$ Hz, H(14)]; 1,72 [t, 2H, $^3J = 6,7$ Hz, H(13)].

-RMN (^{13}C , 125 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm): δ 152,0 [C(2)]; 150,2 [C(4)]; 149,1 [C(9)]; 133,4 [C(7)]; 127,5 [C(8)]; 124,0 [C(5)/C(6)]; 117,5 [C(10)]; 98,6 [C(3)]; 40,7 [C(12)]; 40,0 [C(14)] – encoberto pelo solvente]; 31,2 [C(13)].

-RMN (^{15}N , HMBC, DMSO- d_6): δ 266,22 [N(1)]; 84,03 [N(11)]; 18,28 [N(15)].

-CHN [Exp.(Calc.)] (%): 57,70 (56,80); 6,14 (6,36); 16,00 (16,56).

Figura 18 - Estrutura molecular da N^1 -(7-cloroquinolin-4-il)butano-1,4-diamina diidratada (4,7-ACQ1,4)

-Fórmula molecular: $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{ClN}_3\text{O}_2$.

-Massa molar: 285,77 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

-Características físicas: Sólido branco.

-FF: 120-122 $^\circ\text{C}$.

- Rendimento: 75%.

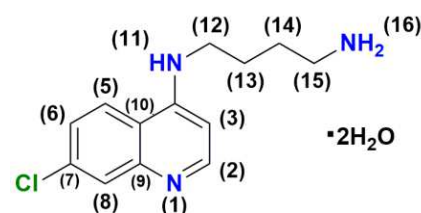
- R_f = 0,2 (Eluente: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$, (90:10).

Revelador: luz UV.

-IV (256 coad., cm^{-1}): 3360 $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$;

3345 $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$; 3057 - 2933 $\nu(\text{CH})$; 2849 $\nu(\text{CH}_2)$;

1578 $\nu(\text{CC} + \text{CN})$; 1221 $\nu(\text{R}_2\text{NH})$; 1075 ($\nu\text{CCl} + \delta\text{CH}$)_{no plano}; 691 $\delta(\text{OH})$ (H_2O).



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

-Raman (1024 coad., 10 mW, cm^{-1}): 3365 $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$; 3345 $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$; 3070 - 2958 $\nu(\text{CH})$; 2854 $\nu(\text{CH}_2)$; 1579 $\nu(\text{CC} + \text{CN})$; 1226 $\nu(\text{R}_2\text{NH})$; 1080 ($\nu\text{CCl} + \delta\text{CH}$)_{no plano}.

- UV-VIS (nm, DMSO)(ϵ , $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)($2,5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$): 336 (π - π^*) (17446).

-RMN (^1H , 500 MHz, DMSO- d_6) $\delta(\text{ppm})$: δ 8,37 [d, 1H, $^3J = 5,4 \text{ Hz}$, H(2)]; 8,26 [d, 1H, $^3J = 9,0 \text{ Hz}$, H(5)]; 7,96 [d, 1H, $^4J = 2,0 \text{ Hz}$, H(8)]; 7,42 [dd, 1H, $^3J = 9,0 \text{ Hz}$ e $^4J = 2,2 \text{ Hz}$, H(6)]; 7,37 [s, 1H, H(11)]; 6,44 [d, 1H, $^3J = 5,5 \text{ Hz}$, H(3)]; 3,24 [t, 2H, $^3J = 7,0 \text{ Hz}$, H(12)]; 2,57 [t, 2H, $^3J = 6,9 \text{ Hz}$, H(15)]; 1,72 [q, 2H, $^3J = 7,4 \text{ Hz}$, H(13)]; 1,45 [q, 2H, $^3J = 7,2 \text{ Hz}$, H(14)].

-RMN (^{13}C , 125 MHz, DMSO- d_6) $\delta(\text{ppm})$: δ 152,0 [C(2)]; 150,3 [C(4)]; 149,1 [C(9)]; 133,5 [C(7)]; 127,5 [C(8)]; 124,2 [C(5)]; 124,1 [C(6)]; 117,5 [C(10)]; 98,7 [C(3)]; 42,5 [C(12)]; 41,4 [C(15)]; 30,8 [C(13)]; 25,4 [C(14)].

-RMN (^{15}N , HMBC, DMSO- d_6): δ 271,80 [N(1)]; 70,83 [N(11)]; 14,90 [N(16)].

-CHN [Exp.(Calc.)] (%): 54,21 (54,64); 7,31 (7,05); 14,04 (14,70).

Figura 19 - Estrutura molecular da N^1 -(7-cloroquinolin-4-il)benzeno-1,2-diamina (4,7-ACQofen)

-Fórmula molecular: $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{ClN}_3$.

-Massa molar: 269,75 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

-Características físicas: Sólido vermelho cristalino.

-FF: 208-210 $^\circ\text{C}$.

-Rendimento: 64%.

-IV (256 coad., cm^{-1}): 3304 $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$; 3204 $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$;

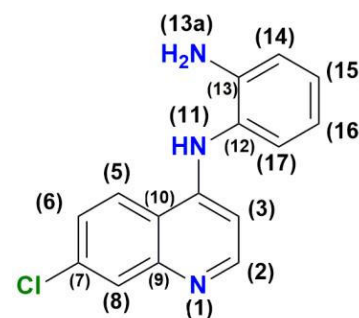
3054 - 2960 $\nu(\text{CH})$; 1607 $\nu(\text{NH}_2)$ _{bend};

1565 $\nu(\text{CC} + \text{CN})$; 1245 $\nu(\text{R}_2\text{NH})$; 1102 ($\nu\text{CCl} + \delta\text{CH}$)_{no plano}.

- UV-VIS (nm, DMSO)(ϵ , $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)($2,5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$): 337 (π - π^*) (23815).

-RMN (^1H , 500 MHz, DMSO- d_6) $\delta(\text{ppm})$: δ 8,64 [s, 1H, H(11)]; 8,43 [d, 1H, $J = 8,9 \text{ Hz}$, H(5)]; 8,31 [d, 1H, $J = 5,4 \text{ Hz}$, H(2)]; 7,84 [d, 1H, $J = 2,3 \text{ Hz}$, H(8)]; 7,50 [dd, 1H, $J = 9,0 \text{ Hz}$ e $J = 2,2 \text{ Hz}$, H(6)]; 7,06 [td, 1H, $J = 8,0 \text{ Hz}$ e $J = 1,0 \text{ Hz}$, H(15)]; 7,03 [dd, 1H, $J = 8,5 \text{ Hz}$ e $J = 1,2 \text{ Hz}$, H(17)]; 6,84 [dd, 1H, $J = 8,1 \text{ Hz}$ e $J = 1,2 \text{ Hz}$, H(14)]; 6,64 [td, 1H, $J = 7,5 \text{ Hz}$ e $J = 1,2 \text{ Hz}$, H(16)]; 6,10 [d, 1H, $J = 5,4 \text{ Hz}$, H(3)]; 4,90 [s, 2H, H(13a)].

-RMN (^{13}C , 125 MHz, DMSO- d_6) $\delta(\text{ppm})$: δ 152,1 [C(2)]; 150,0 [C(4)]; 149,4 [C(9)]; 145,1 [C(13)]; 134,2 [C(7)]; 128,5 [C(15)]; 128,1 [C(17)]; 127,6 [C(8)]; 125,1 [C(5)]; 124,9 [C(6)]; 123,7 [C(12)]; 118,2 [C(10)]; 117,2 [C(14)]; 116,1 [C(16)]; 101,4 [C(3)].



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

-CHN [Exp.(Calc.)](%): 66,49 (66,79); 4,77 (4,48); 15,47 (15,58).

Figura 20 – Estrutura molecular da 2,2'-bipiridina (bpy)

-Fórmula molecular: $C_{10}H_8N_2$.

-Massa molar: 156,19 $g \cdot mol^{-1}$.

-Características físicas: Sólido cristalino incolor.

-FF: 70-73 °C.

-IV (256 coad., cm^{-1}): 1576 - 1556 $v(CC + CN)$.

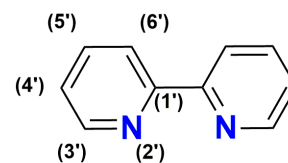
-Raman (1024 coad., 10 mW, cm^{-1}): 1579 $v(CC + CN)$.

- UV-VIS (nm, DMSO)(ϵ , $M^{-1} \cdot cm^{-1}$)($2,5 \times 10^{-5} mol \cdot L^{-1}$): -.

-RMN (1H , 500 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm): δ 7,44 [m, 1H, CH_{arom} , H(4)']; 7,94 [td, 1H, CH_{arom} , H(5)', $J = 7,9$ Hz, H(5)'/H(4)'/H(6)']; $J = 1,6$ Hz, H(5)'/H(3)']; 8,38 [d, 1H, CH_{arom} , H(3)', $J = 7,9$ Hz, H(3)'/H(4)']; 8,68 [d, 1H, CH_{arom} , H(6)', $J = 4,3$ Hz, H(6)'/H(5)'].

-RMN (^{13}C , 125 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm): δ 120,61 [C(6)']; 124,37 [C(4)']; 137,90 [C(5)']; 149,42 [C(3)']; 155,33 [C(1)'].

-RMN (^{15}N , HMBC, DMSO- d_6): 305,07 [N(2)'].



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 21 - Estrutura molecular da Trifenilfosfina (PPh₃)

-Fórmula molecular: $C_{18}H_{15}P$.

-Massa molar: 262,29 $g \cdot mol^{-1}$.

-Características físicas: Sólido policristalino branco.

-FF: 79-81 °C.

-IV (256 coad., cm^{-1}): 3063 - 3049 $v(CH)$; 1473 $v(PPh_3)$.

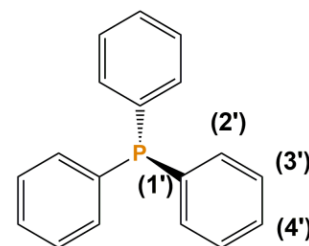
-Raman (1024 coad., 10 mW, cm^{-1}): 3049 $v(CH)$;

1477 $v(PPh_3)$.

- UV-VIS (nm, DMSO)(ϵ , $M^{-1} \cdot cm^{-1}$)($2,5 \times 10^{-5} mol \cdot L^{-1}$): -.

-RMN (1H , 500 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm): δ 7,23 [m, 6H, CH_{arom} , H(2')]; 7,39 [m, 9H, CH_{arom} , H(3'); H(4)']

-RMN (^{13}C , 125 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm): δ 128,78 [d, 6C, CH_{arom} , C(3'); $J = 6,9$ hz, C(3'');P]; 129,00 [s, 3C, CH_{arom} , C(4'')]; 133,26 [d, 6C, CH_{arom} , C(2'); $J = 19,5$ hz, C(2'');P]; 149,42 [d, 6C, CH_{arom} , C(1'); $J = 11,3$ hz, C(1'');P].



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

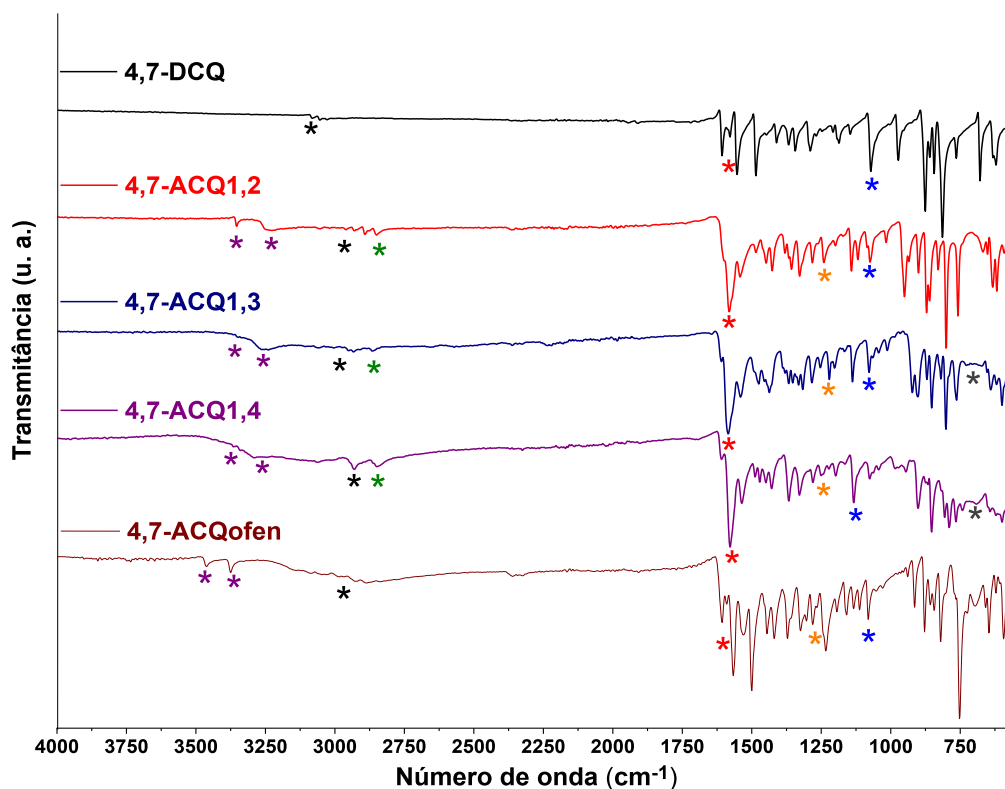
-RMN ($^3\text{P}\{^1\text{H}\}$, 202 MHz, DMSO- d_6): -6,76 [P].

4.1.1 Espectroscopia de absorção vibracional na região do Infravermelho e espalhamento

Raman

Os espectros na região do infravermelho (IV) e espalhamento Raman dos ligantes 7-cloro-4-aminoquinolínicos em comparação com os respectivos espectros da 4,7-dicloroquinolina (4,7-DCQ) livre encontram-se nas Figura 22 e Figura 23, respectivamente.

Figura 22 - Espectros de absorção vibracional na região do Infravermelho dos ligantes 7-cloro-4-aminoquinolínicos em comparação ao espectro IV da 4,7-dicloroquinolina livre (256 coad.).

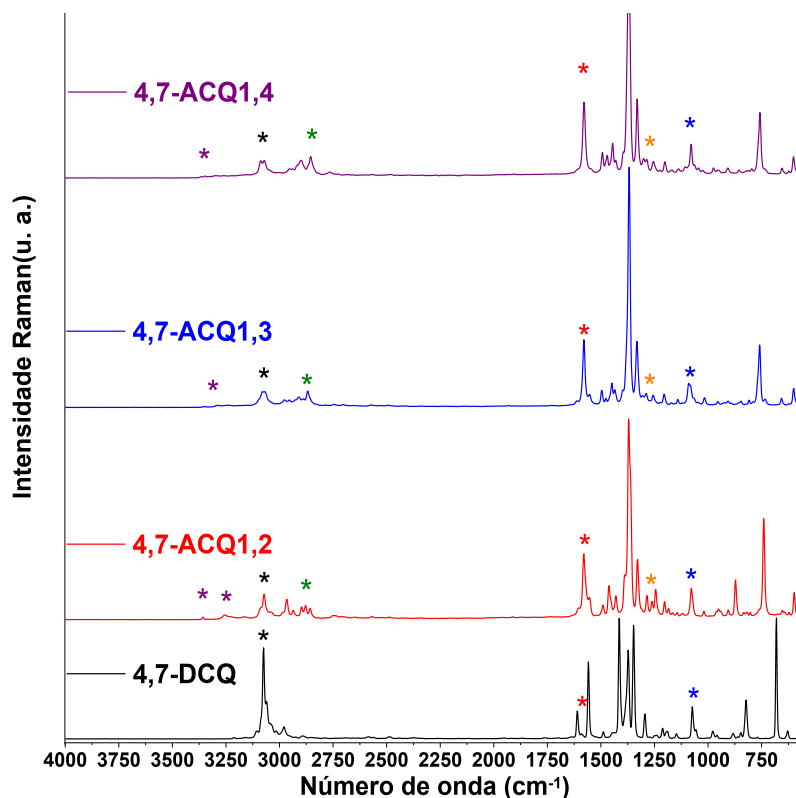


Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Nos espectros de absorção vibracional no IV e espalhamento Raman dos ligantes observam-se bandas na região de 3360 e 3204 cm^{-1} referentes aos estiramentos $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ (*) e $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ (*) respectivamente, e bandas entre 3057 e 2933 cm^{-1} atribuídas aos estiramentos

$\nu_s(\text{CH})$ aromático (*), indicando a formação do composto desejado, uma vez que o precursor 4,7-DCQ não possui grupos amínicos em sua estrutura e é possível verificar a permanência do anel quinolínico nos compostos obtidos devido à presença da banda referente ao estiramento $\nu(\text{C}=\text{N})$ aromático (*), na região de 1580 cm^{-1} a 1565 cm^{-1} . Em relação aos espectros dos ligantes 4,7-ACQ1,2; 4,7-ACQ1,3 e 4,7-ACQ1,4; podemos observar ainda uma banda atribuída ao estiramento $\nu(\text{CH}_2)$ (*) entre 2864 e 2849 cm^{-1} referente a diaminas alifáticas.

Figura 23 - Espectros de espalhamento Raman dos ligantes 7-cloro-4-aminoquinolínicos em comparação ao espectro de espalhamento Raman da 4,7-dicloroquinolina livre (1024 coad., 15 mW).



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

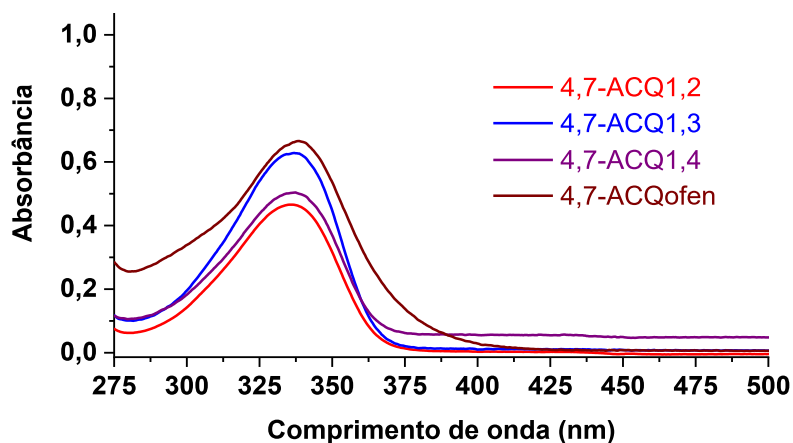
Também se nota a presença da banda referente ao estiramento assimétrico C-N-C (*) na região de 1230 cm^{-1} atribuída a aminas secundárias com caráter aromático (SMITH, 2019). Por fim, a permanência da banda na região de 1075 cm^{-1} atribuída ao estiramento $\nu(\text{C}-\text{Cl})$ (*) indica o ataque seletivo ao cloreto na posição 4- em relação a quinolina, que sugere de fato a formação do composto de interesse (ANTINARELLI *et al.*, 2012; FERNANDES *et al.*, 2016).

Para os compostos 4,7-ACQ1,3 e 4,7-ACQ1,4 é possível notar a presença de bandas atribuídas à deformação angular do tipo tesoura $\delta(\text{OH})(*)$ característica da molécula de água em torno de 700 cm^{-1} (PALENCIA, 2018), evidenciando a presença de moléculas de água de hidratação em suas estruturas. Medidas de espalhamento Raman para o composto 4,7-ACQofen não foram possíveis devido à sua alta fluorescência.

4.1.2 Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-VIS

Os espectros eletrônicos dos ligantes, Figura 24, apresentam uma banda intensa centrada em 336 nm, atribuída à transição $\pi-\pi^*$, referente ao grupo haleto de arila e quinolina pertencentes aos ligantes (CORREIA *et al.*, 2015). Os valores de absorvidade molar, ϵ , foram obtidos através de curvas de calibração e interpretadas utilizando a equação de Lambert-Beer, Equação 1 - APÊNDICE I.

Figura 24 - Espectros UV-VIS dos ligantes 7-cloro-4-aminoquinolínicos ($2,5 \times 10^{-5}\text{ mol.L}^{-1}$) em DMSO.



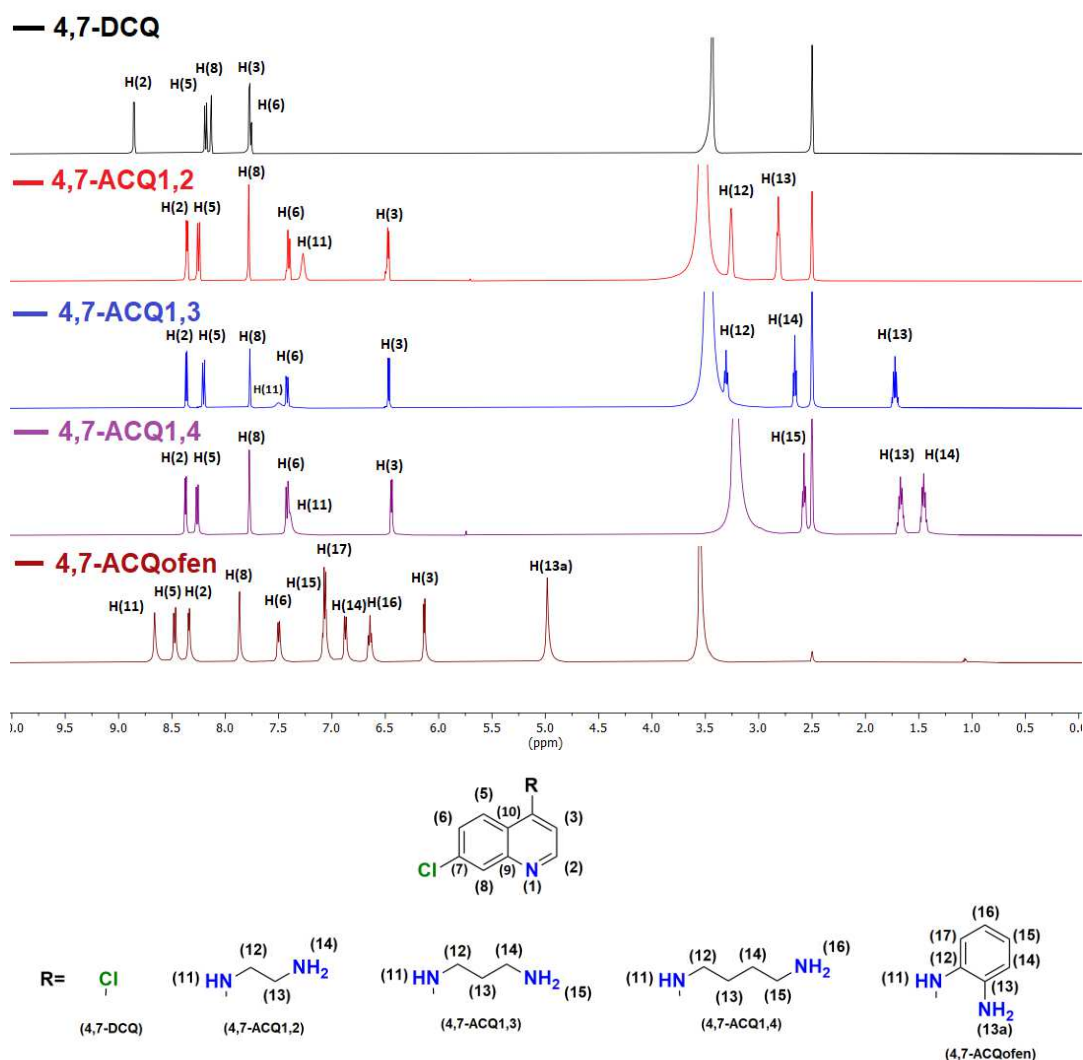
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

4.1.3 Ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C

Para a atribuição dos deslocamentos dos sinais referentes aos hidrogênios dos ligantes, presentes em seus respectivos espectros de RMN de ^1H , apresentados na Figura 25, foram utilizadas as atribuições feitas para os espectros de RMN ^1H da 4,7-dicloroquinolina.

Devido ao efeito indutivo ativador característico de grupos amínicos, nota-se uma alteração significativa no deslocamento químico dos hidrogênios quinolínicos, que estavam presentes na região de 7,6 a 9,0 ppm e após a reação passam para a região entre 6,0 a 8,5 ppm, uma vez que o grupo substituinte incorpora densidade eletrônica ao anel aromático, blindando os hidrogênios H(2), H(5), H(6), H(8) e, especialmente, o hidrogênio H(3), na posição orto em relação ao substituinte.

Figura 25 - Espectros de RMN de ^1H dos ligantes 7-cloro-4-aminoquinolínicos em comparação com o espectro de RMN de ^1H da 4,7-dicloroquinolina livre (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$).



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Vale destacar, ainda, a alteração significativa do ambiente químico para os hidrogênios de moléculas de água, avaliada através dos diferentes deslocamentos observados nos espectros de ressonância magnética nuclear de ^1H . A disparidade dos deslocamentos pode ser explicada pelas diferentes interações e ligações de hidrogênio entre ligantes e moléculas de água, uma vez que, as cadeias laterais das moléculas 7-cloro-4-aminoquinolínicas propiciam conformações estruturais específicas provindas de seus respectivos grupos espaçadores.

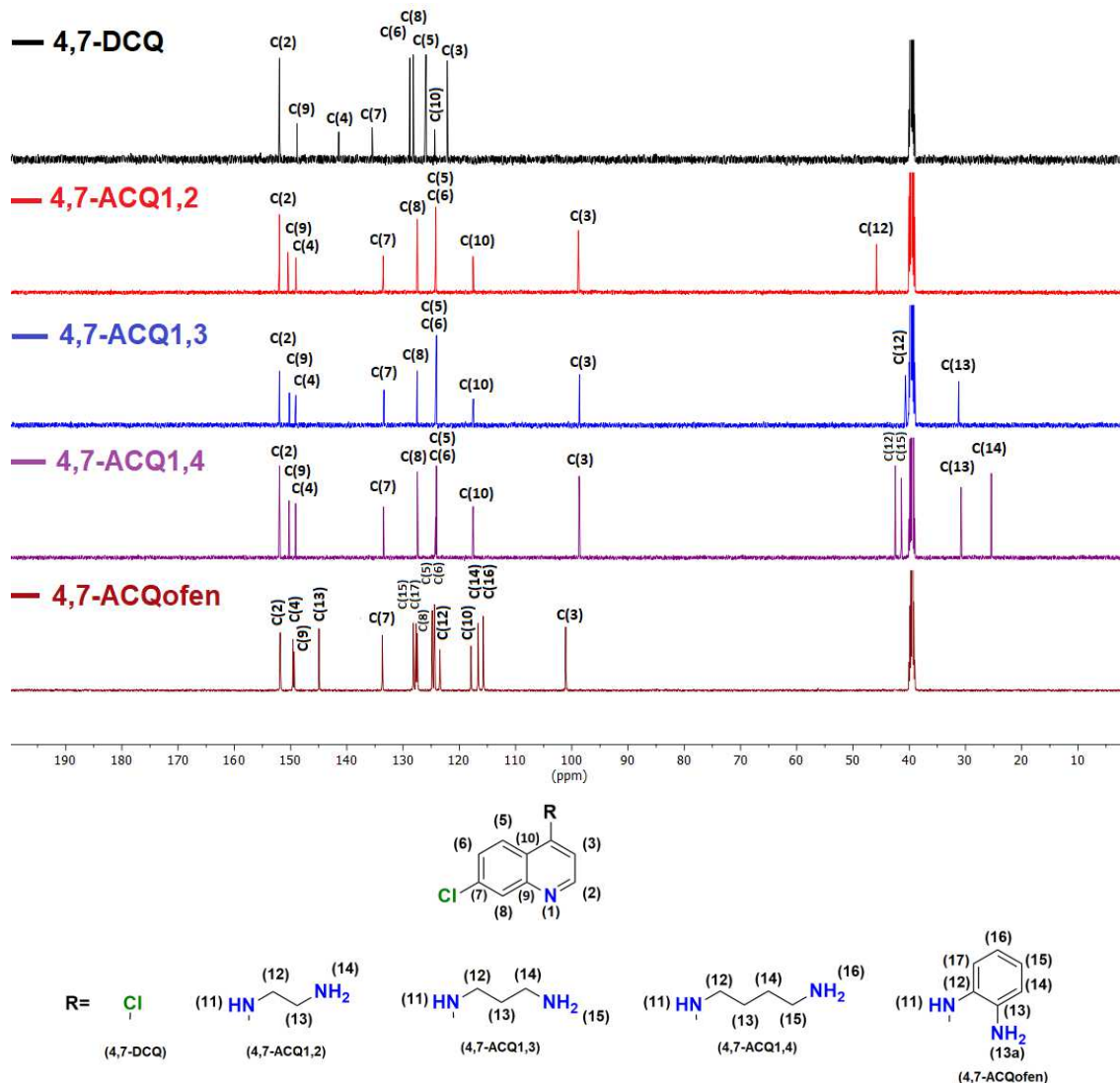
A presença de sinais na região de 1,3 a 3,0 ppm, indica a formação do composto desejado, uma vez que, após a substituição nucleofílica aromática, a poliamina não possui simetria, desdobrando por consequência, os sinais referentes aos respectivos hidrogênios alifáticos, exceto ao 4,7-ACQofen, uma vez que os sinais se apresentam na região de hidrogênios aromáticos. Salienta-se a presença de sinais largos, designados aos hidrogênios dos grupos NH e NH₂ (SOUZA *et al.*, 2017), sinais intensos referentes à água de cristalização e/ou residual do solvente deuterado entre 3,20 e 3,50 ppm para todos os compostos, sinais, singletos, característicos de diclorometano residual na região de 5,75 ppm para os ligantes 4,7-ACQ1,2 e 4,7-ACQ1,4, e por fim, para o composto 4,7-ACQofen a presença de etanol residual com sinal, tripleto, em torno de 1,06 ppm (FULMER *et al.*, 2010).

Para a atribuição dos deslocamentos dos sinais referentes aos carbonos dos ligantes, presentes em seus respectivos espectros de RMN de ^{13}C , apresentados na Figura 26, foram utilizadas as atribuições feitas para os espectros de RMN ^{13}C da 4,7-dicloroquinolina.

Novamente, devido ao efeito indutivo ativador do grupo amínico, nota-se uma alteração significativa no ambiente químico dos carbonos quinolínicos, ocorrendo o deslocamento dos carbonos 3, 6, 8 e 10 para regiões mais blindadas do espectro e a desblindagem do C(4) devido à amina secundária diretamente ligada a este carbono (SOUZA, 2017).

A presença de sinais na região de 14 a 45 ppm indica a formação do composto desejado, uma vez que, após a substituição nucleofílica aromática, a poliamina se torna assimétrica, desdobrando assim, os sinais referentes às respectivas cadeias alifáticas, exceto para o 4,7-ACQofen, uma vez que os sinais se apresentam na região de carbonos aromáticos. As atribuições foram feitas utilizando como base mapas de contorno COSY, HSQC e HMBC $\{^{13}\text{C}, ^1\text{H}\}$ e $\{^{15}\text{N}, ^1\text{H}\}$ presentes na seção APÊNDICE I.

Figura 26 - Espectros de RMN de ^{13}C dos ligantes 7-cloro-4-aminoquinolínicos em comparação com o espectro de RMN de ^{13}C da 4,7-dicloroquinolina livre (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$).

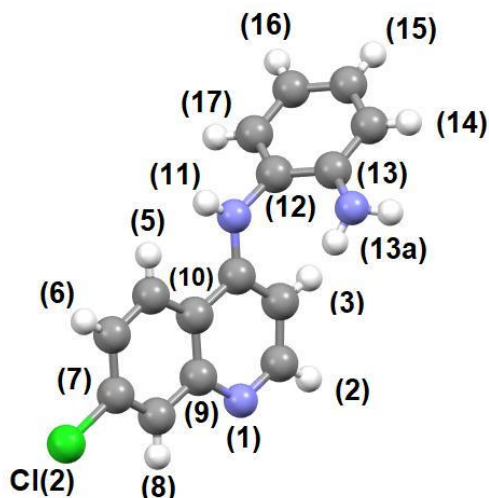


Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

4.1.4 Difração de raios X

O composto 4,7-ACQofen cristaliza-se em um sistema ortorrômbico e grupo espacial Iba2. O monocristal vermelho foi analisado via difração de raios X por monocristal. A seguir, encontram-se a Tabela 1 e Figura 27, na qual são apresentados os dados cristalográficos e estatísticos de refinamento dos ligantes e representação da unidade assimétrica do composto 4,7-ACQofen.

Figura 27 – Representação da unidade assimétrica da estrutura cristalina do composto 4,7-ACQofen.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Já o composto 4,7-ACQ1,2 cristaliza-se em um sistema monoclinico e grupo espacial $P2_1/c$. O material policristalino foi analisado por difração de raios X por policristais e, através da indexação da fase cristalina pelo programa TOPAS, os parâmetros cristalinos foram determinados (COELHO, 2003; TOPAS, 2005). Apesar da indexação evidenciar os dados cristalográficos, a estrutura cristalina ainda não pode ser determinada, uma vez que o 4,7-ACQ 1,2 possui baixo fator de espalhamento de raios X, Figura 111.

Tabela 1 - Dados cristalográficos dos compostos 4,7-ACQ1,2 e 4,7-ACQofen.

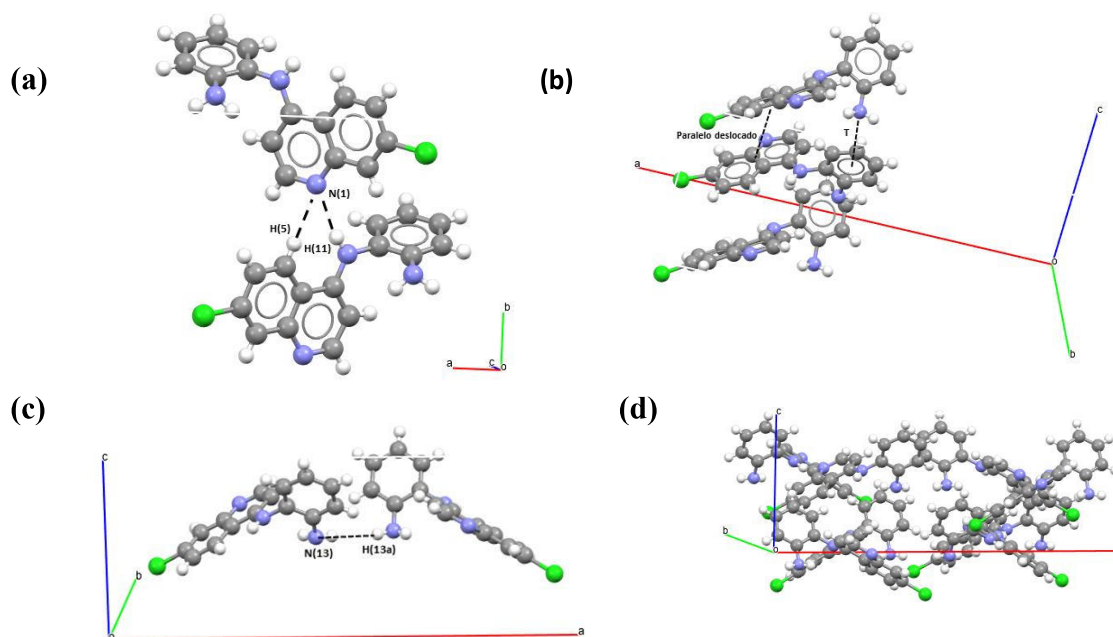
	4,7-ACQ1,2	4,7-ACQofen
Fórmula empírica	$C_{11}H_{12}ClN_3$	$C_{15}H_{12}ClN_3$
Massa molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	221,68	269,75
Sistema cristalino	Monoclinico	Ortorrômico
T(K)	298	298
Comprimento de onda ($\lambda/\text{Å}$)	1,5418	1,5418
Grupo espacial	$P2_1/c$	Iba2
a (Å)	8,44(1)	23,0375(4)
b (Å)	17,28(1)	13,0643(3)
c (Å)	7,24(6)	8,9821(2)
α (°)	90	90
β (°)	87,4401(4)	90
γ (°)	90	90

V (Å³)	1056,0(4)	2703,33(10)
Z	4	12
d_{calc} (g.cm⁻³)	-	1,32(0)
μ (mm⁻¹)	-	2,38
Número de parâmetros	-	173
R1/wR2/GOF	-	0,0762/0,2264/1,072

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

O composto 4,7-ACQofen apresenta em sua unidade assimétrica uma única molécula, e sua estrutura supramolecular é organizada através de ligações de hidrogênio entre o nitrogênio N(1) quinolínico e o hidrogênio H(11) com distância de ligação de 2,1(7) Å, ao longo do eixo b, entre o nitrogênio N(13) e hidrogênio H(13a) com distância de ligação de 3,0(5) Å, ao longo do eixo a, e uma ligação não usual entre N(1) e H(5) com 2,7(4) Å, expandindo-se ao longo do eixo b. Devemos destacar a presença de interações do tipo π - π , ao longo do eixo c, sendo estas com interação de 3,79(1) Å e 4,25(9) Å (MARTINEZ; IVERSON, 2012). As interações supramoleculares e cela unitária estão ilustradas na Figura 28.

Figura 28 – Representação bidimensional das interações supramoleculares (a), (b) (c) e cela unitária (d) da estrutura cristalina do composto 4,7-ACQofen.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO DE Cu(II) COM LIGANTE 7-CLORO-QUINOLÍNICO

Abaixo são apresentados os resultados referentes à caracterização do complexo bis(4,7-dicloroquinolina) dinitratocobre(II) (Cu-4,7DCQ), Figura 29, bem como sua comparação aos dados espectroscópicos do ligante 4,7-DCQ.

Figura 29 - Estrutura molecular do complexo bis-(4,7-dicloroquinolina) dinitratocobre(II) (Cu-4,7DCQ)

-**Fórmula molecular:** $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{C}_9\text{H}_5\text{Cl}_2\text{N})_2]$.

-**Massa molar:** 583,653 g.mol⁻¹.

-**Características físicas:** Sólido roxo.

-**FD:** 210-212 °C

- **Rendimento:** 53%.

-**IV (cm⁻¹):** 1572 $\nu(\text{CC} + \text{CN})$; 1275 $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3^-)$;

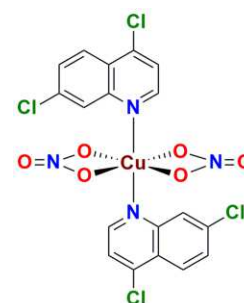
1086 ($\nu\text{CCl} + \delta\text{CH}$)_{no plano}.

-**Raman (cm⁻¹):** 1587 $\nu(\text{CC} + \text{CN})$; 1089 ($\nu\text{CCl} + \delta\text{CH}$)_{no plano},

1020 $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_3^-)$; 489 $\nu(\text{Cu}-\text{O})$; 206 $\nu(\text{Cu}-\text{N})$.

-**CHN [Exp.(Calc.)](%) :** 37,02 (37,04); 1,71 (1,73); 7,49 (7,60).

-**Condutividade (μS/cm, DMSO, 1x10⁻³ mol.L⁻¹):** 73,48 ± 0,6.

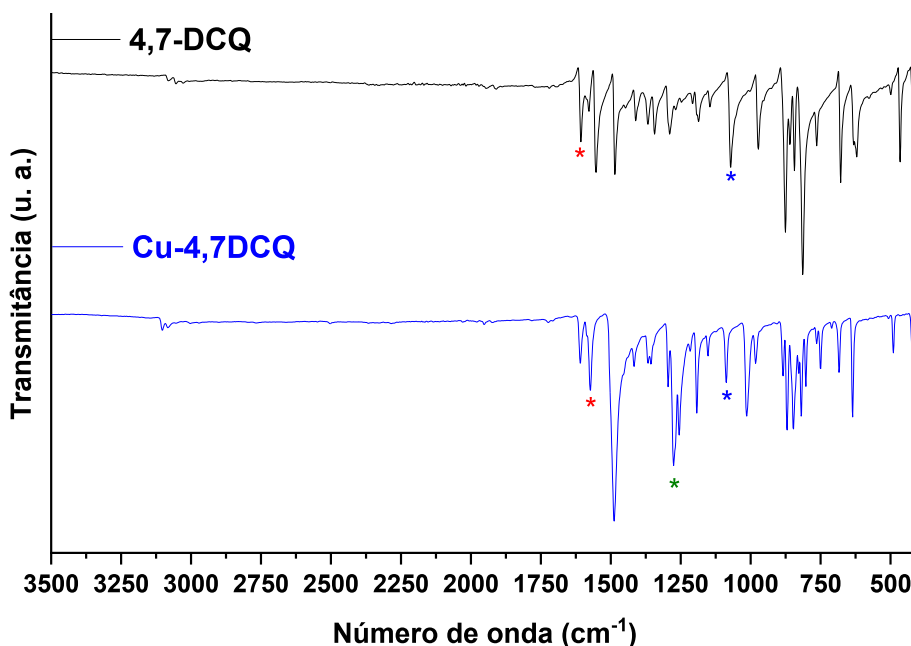


Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

4.2.1 Espectroscopia de absorção vibracional na região do Infravermelho e espalhamento Raman

Em comparação ao espectro IV do ligante livre e 4,7-DCQ; Figura 30, é possível notar o deslocamento da banda atribuída ao $\nu(\text{CN})$ aromático (*), na região de 1610 a 1570 cm⁻¹. A modificação no deslocamento da banda atribuída ao grupo quinolínico para o composto Cu-4,7DCQ indica a coordenação do ligante ao centro metálico, uma vez que os estiramentos vinculados às ligações contendo nitrogênio deslocarem-se, apontando a ligação do par de elétrons livres ao metal e, por consequência, afetando a força de ligação entre nitrogênio e carbono (KARAAĞAÇ *et al.*, 2016; SILVERSTEIN, WEBSTER, KIEMLE, 2006).

Figura 30 – Espectros de absorção vibracional na região do Infravermelho do complexo Cu-4,7DCQ em comparação ao espectro IV do ligante 4,7-dicloroquinolina livre (256 coad.).



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Também se nota a presença da banda referente ao estiramento $\nu_{as}(\text{NO}_3^-)$ (*) na região de 1275 cm^{-1} atribuída ao íon nitrato coordenado ao centro metálico (MARY *et al.*, 2008; PODUNAVAC-KUZMANOVIĆ; CVETKOVIĆ; VOJINOVIĆ, 2004). Por fim, o deslocamento da banda na região de 1080-1070 cm^{-1} atribuída ao estiramento $\nu(\text{C-Cl})$ (*), indica a alteração na distribuição eletrônica no núcleo quinolínico, derivada da complexação com o Cu(II). A Tabela 2 apresenta os valores de deslocamentos no espectro IV do complexo Cu-4,7DCQ e do espectro IV do ligante 4,7-DCQ.

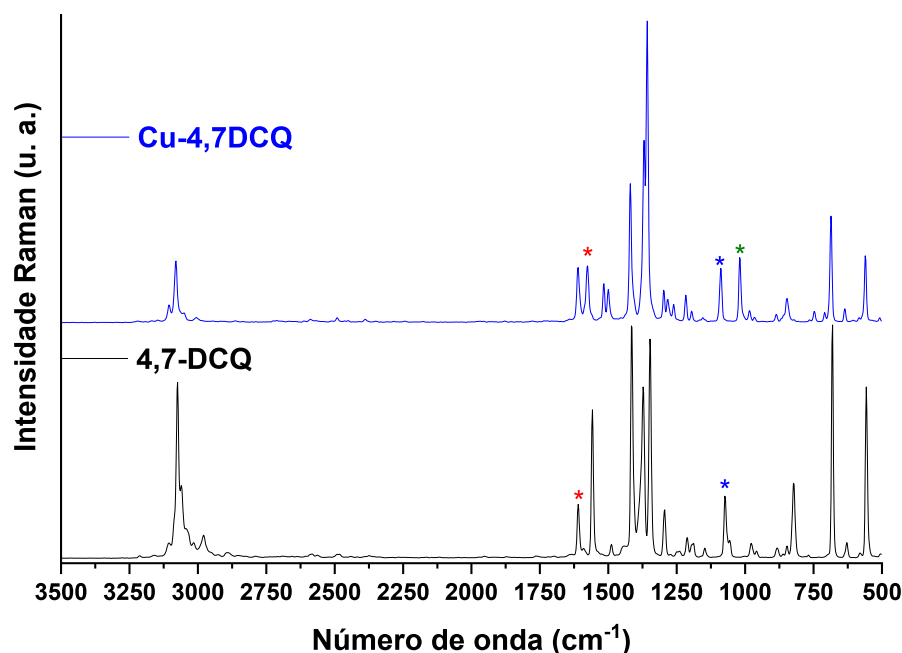
Tabela 2 - Comparação de deslocamentos (cm^{-1}) das principais bandas na região do Infravermelho do composto Cu-4,7DCQ e seu respectivo ligante.

Cu-4,7DCQ	4,7-DCQ	Δ	
1572	1606	-34	$\nu(\text{CC} + \text{CN})$
1275	-	-	$\nu(\text{NO}_3^-)$
1086	1072	14	$(\nu\text{CCl} + \delta\text{CH})$

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Assim como nos espectros na região do Infravermelho, é possível observar nos espectros de espalhamento Raman, Figura 31, deslocamentos das bandas atribuídas aos estiramentos $\nu(\text{CN})$ aromático (*) e $\nu(\text{C-Cl})$ (*), corroborando os resultados apresentados na Figura 30, além do surgimento de bandas intensas na região de 1045 a 1034 cm^{-1} atribuídas ao estiramento $\nu_s(\text{NO}_3^-)$ (*) (AGUIRRE; GUTIÉRREZ; GIRALDO, 2011).

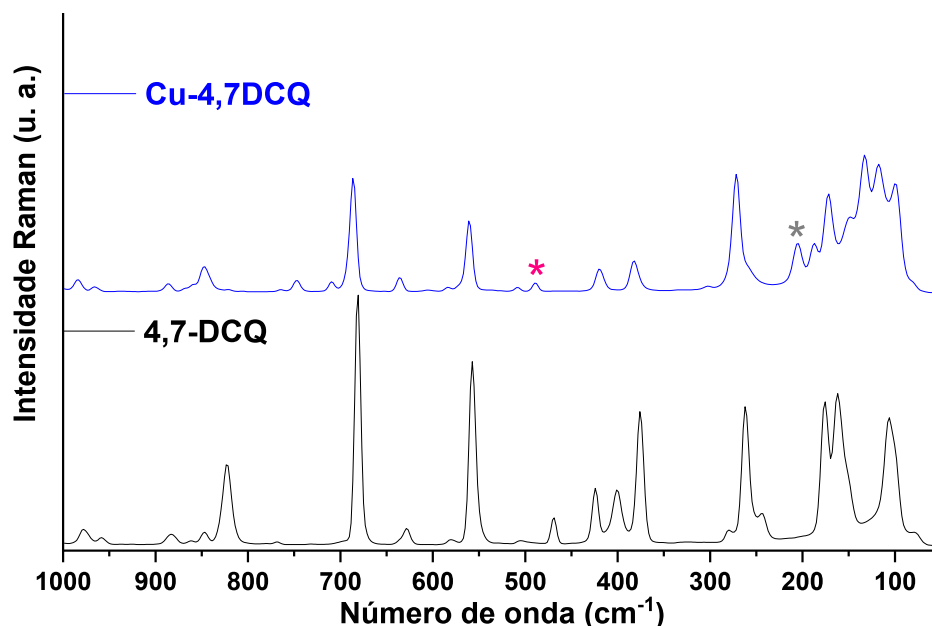
Figura 31 - Espectros Raman do complexo Cu-4,7DCQ em comparação ao espectro Raman do ligante 4,7-dicloroquinolina livre (1024 coad., 15 mW).



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Devido à complexação, observa-se nos espectros Raman, Figura 32, o surgimento de bandas em 489 cm^{-1} e 206 cm^{-1} , atribuídas, respectivamente, aos estiramentos $\nu(\text{Cu-O})$ (*) e $\nu(\text{Cu-N})$ (*) para o complexo Cu-4,7DCQ; corroborando a coordenação do ligante 4,7-dicloroquinolínico e íon nitrato ao íon cobre(II) (YUAN *et al.*, 2005; NAKAMOTO, 2009; ELWELL *et al.*, 2017; SHARMA *et al.*, 2019; MORZYK-OCIEPA *et al.*, 2019). A Tabela 3 apresenta a variação dos valores de deslocamentos de espalhamento Raman observados nos espectros Raman do complexo Cu-4,7DCQ e do ligante 4,7-DCQ.

Figura 32 - Espectros Raman do complexo Cu-4,7DCQ em comparação ao espectro Raman do ligante 4,7-DCQ livre de 1000 a 50 cm^{-1} (1024 coad., 15 mW).



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Tabela 3 - Comparação de deslocamentos (cm^{-1}) do espalhamento Raman do composto Cu-4,7DCQ e seu respectivo ligante.

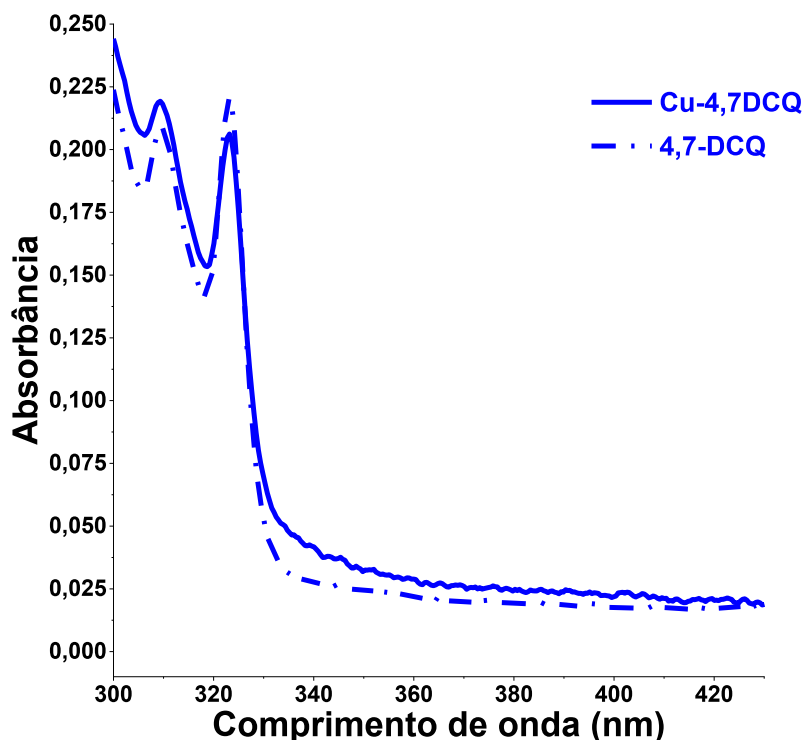
Cu-4,7DCQ	4,7-DCQ	Δ	
1575	1610	-35	$\nu(\text{CC} + \text{CN})$
1089	1074	15	$(\nu\text{CCH} + \delta\text{CH})$
1020	-	-	$\nu(\text{NO}_3^-)$
489	-	-	$\nu(\text{Cu-O})$
206	-	-	$\nu(\text{Cu-N})$

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

4.2.2 Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-VIS

O espectro eletrônico do complexo Cu-4,7DCQ em comparação ao espectro eletrônico do ligante 4,7-DCQ, Figura 33, apresentam uma banda intensa em torno de 309 e 323 nm, atribuídas à transição $\pi-\pi^*$, referente aos grupos haleto de arila e quinolina, pertencentes ao ligante.

Figura 33 - Espectros UV-VIS do complexo Cu-4,7DCQ ($2,5 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹) em comparação ao espectro UV-VIS do ligante 4,7-dicloroquinolínico ($2,5 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹) em DMSO.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Ao compararmos os espectros complexo-ligante, para o complexo Cu-4,7DCQ observamos uma inversão na absorvidade molar das bandas de 309 e 323 nm em relação ao ligante 4,7-DCQ; foi observado hipercromismo para a transição em 309 nm e hipocromismo em 323 nm, sendo a coordenação ao íon metálico o fator determinante para essa alteração (ALI *et al.*, 2020; JAMALI; TAVAKOLI; NAZHAD DOLATABADI, 2012). Dados como, deslocamentos e atribuições das transições eletrônicas no UV-VIS dos compostos Cu-4,7DCQ e 4,7-DCQ estão expostos na Tabela 4.

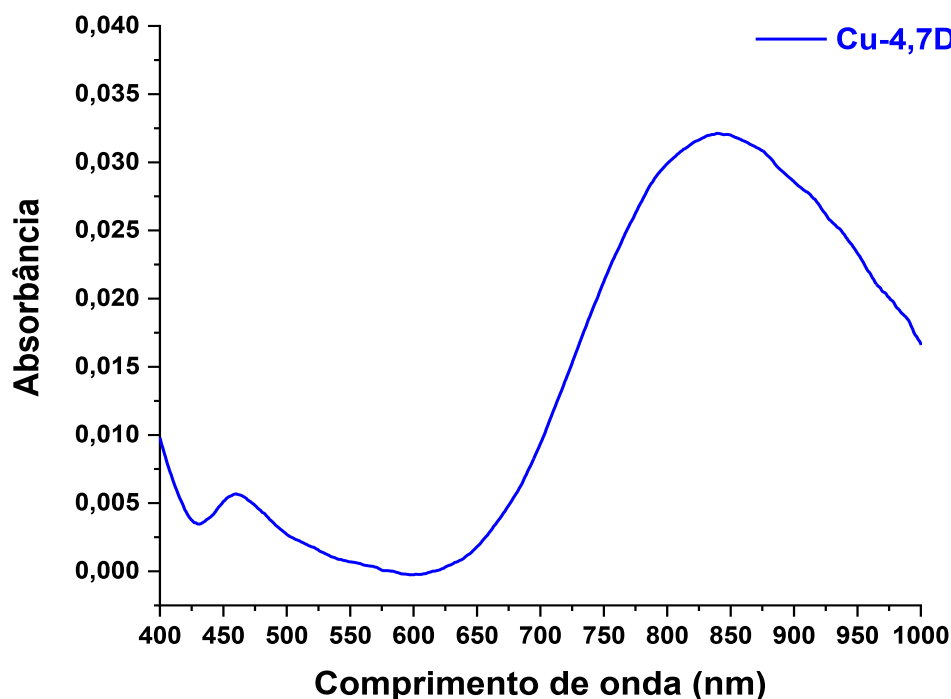
Tabela 4 - Comparação de deslocamentos e atribuições das transições eletrônicas no UV-VIS dos compostos Cu-4,7DCQ e 4,7-DCQ. ($2,5 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹) em DMSO.

	Comprimento de onda (nm) (ϵ , M ⁻¹ .cm ⁻¹)	Atribuição
Cu-4,7DCQ	309 (8251) / 323 (7299)	($\pi - \pi^*$)
4,7-DCQ	309 (7441) / 323 (7952)	($\pi - \pi^*$)

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Para soluções mais concentradas, é possível avaliar transições *d-d* na estrutura eletrônica do íon metálico, expostas na Figura 34. Onde para o complexo Cu-4,7DCQ há o surgimento de duas bandas, uma de menor intensidade em 455 nm e uma de maior intensidade em 836 nm, podendo ser associadas à formação de complexos com geometria quadrado-plano (STANILA *et al.*, 2007). A modificação do modo de coordenação do íon nitrato em solução de DMSO está associado à polaridade e poder de coordenação desse solvente. Dados como deslocamentos e atribuições das transições eletrônicas no UV-VIS do composto Cu-4,7DCQ estão expostos na Tabela 5.

Figura 34 - Espectro UV-VIS do complexo Cu-4,7DCQ (1×10^{-3} mol.L⁻¹) em DMSO.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Tabela 5 - Atribuições das transições eletrônicas no espectro UV-VIS do composto Cu-4,7DCQ ($1,0 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹) em DMSO.

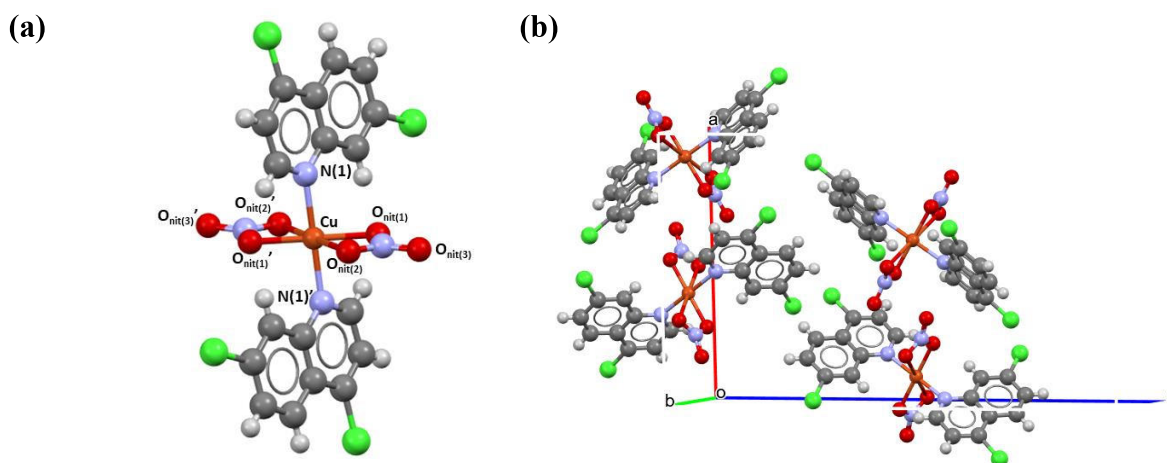
	Comprimento de onda (nm) (ϵ , M ⁻¹ .cm ⁻¹)	Atribuição
Cu-4,7DCQ	456 (11) / 837 (28)	(d-d)

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

4.2.3 Difração de raios X

O composto Cu-4,7DCQ cristaliza-se em um sistema ortorrômbico e grupo espacial $Pca2_1$. O monocristal roxo foi analisado via difração de raios X por monocristal. A seguir, encontram-se a representação de sua unidade assimétrica, Figura 35, e Tabela 6, na qual são apresentados os dados cristalográficos e estatísticos de refinamento do composto de coordenação.

Figura 35 – Representação da unidade assimétrica (a) e cela unitária (b) da estrutura cristalina do composto Cu-4,7DCQ.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

O composto Cu-4,7DCQ possui uma unidade assimétrica descrita pelo íon Cu(II), dois íons nitrato e duas moléculas de 4,7-dicloroquinolina. A estrutura é caracterizada como um complexo discreto, apresentando um centro de inversão, i , no centro metálico sendo a geometria que melhor descreve o poliedro gerado pelas ligações entre os ligantes e cobre, é octaedro distorcido. A Tabela 7 expõe valores de distância e ângulos de ligação relevantes deste composto.

Tabela 6 - Dados cristalográficos do composto Cu-4,7DCQ.

	Cu-4,7DCQ
Fórmula empírica	CuC ₁₈ H ₁₀ Cl ₄ N ₄ O ₆
Massa molecular (g.mol⁻¹)	583,653
Sistema cristalino	Ortorrômbico
Grupo espacial	$Pca2_1$

a (Å)	13,855(1)
b (Å)	5,8908(0)
c (Å)	25,4729(4)
V (Å³)	800,02(8)
Z	4
d_{calc} (g.cm⁻³)	1,86(5)
μ (mm⁻¹)	6,65(1)
Número de parâmetros	298
R1/wR2/GOF	0,0590/0,1692/1,044

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

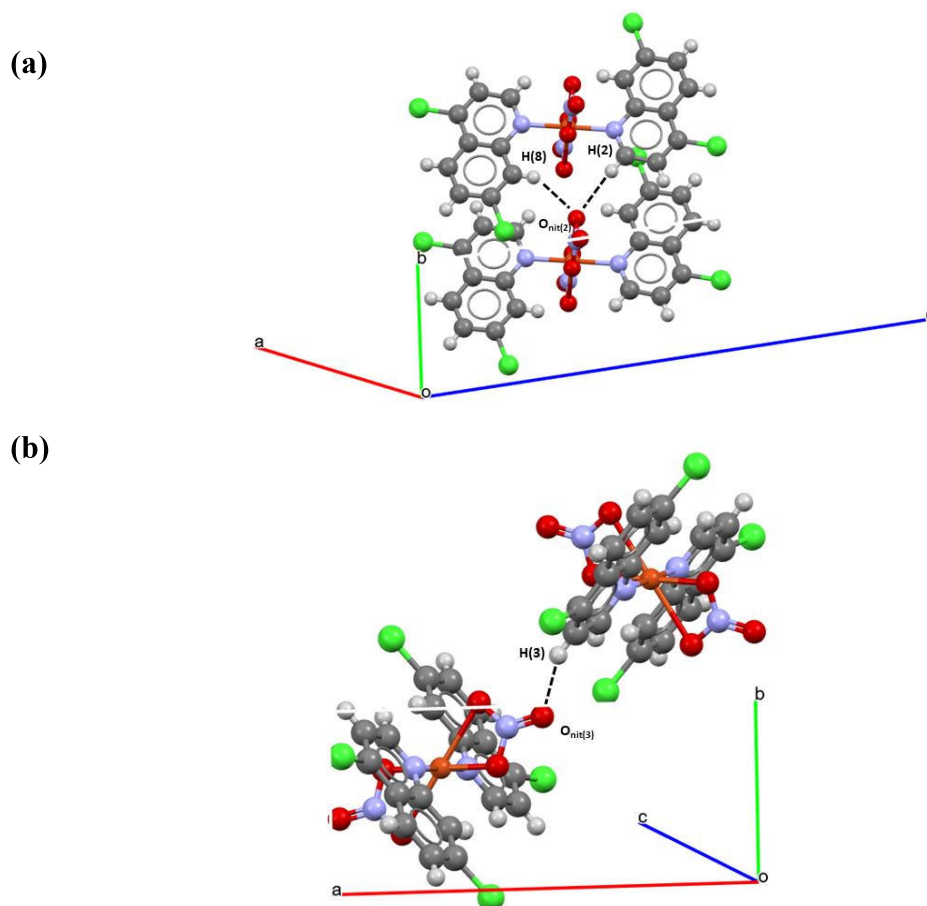
Tabela 7 - Distâncias e ângulos de ligação selecionados do composto Cu-4,7DCQ.

Distâncias (Å)		Ângulos (°)	
Cu-N(1)	2,01(0)	N(1)-Cu-N(1)'	179,3(9)
Cu-N(1)'	2,00(9)	N(1)-Cu- O_{nit}(1)	87,7(9)
Cu-O_{nit}(1)	1,99(6)	N(1)-Cu- O_{nit}(2)	87,2(0)
Cu-O_{nit}(2)	2,48(9)	N(1)-Cu- O_{nit}(1)'	92,2(9)
Cu-O_{nit}(1)'	1,97(5)	N(1)-Cu- O_{nit}(2)'	93,3(1)
Cu-O_{nit}(2)'	2,48(2)	N(1)''-Cu- O_{nit}(1)	92,2(8)
		N(1)''-Cu- O_{nit}(2)	92,3(3)
		N(1)''-Cu- O_{nit}(1)'	87,6(4)
		N(1)''-Cu- O_{nit}(2)'	87,1(5)
		O_{nit}(1)-Cu- O_{nit}(1)'	179,9(1)
		O_{nit}(1)-Cu- O_{nit}(2)'	123,5(0)
		O_{nit}(1)-Cu- O_{nit}(2)	56,3(5)
		O_{nit}(2)-Cu- O_{nit}(2)'	179,4(6)
		O_{nit}(2)-Cu- O_{nit}(1)'	123,6(1)
		O_{nit}(1)''-Cu- O_{nit}(2)'	56,5(4)

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

A Figura 36 apresenta as interações que estabilizam a estrutura supramolecular do composto Cu-4,7DCQ.

Figura 36 – Representação bidimensional das interações supramoleculares (a) e (b) do composto Cu-4,7DCQ.

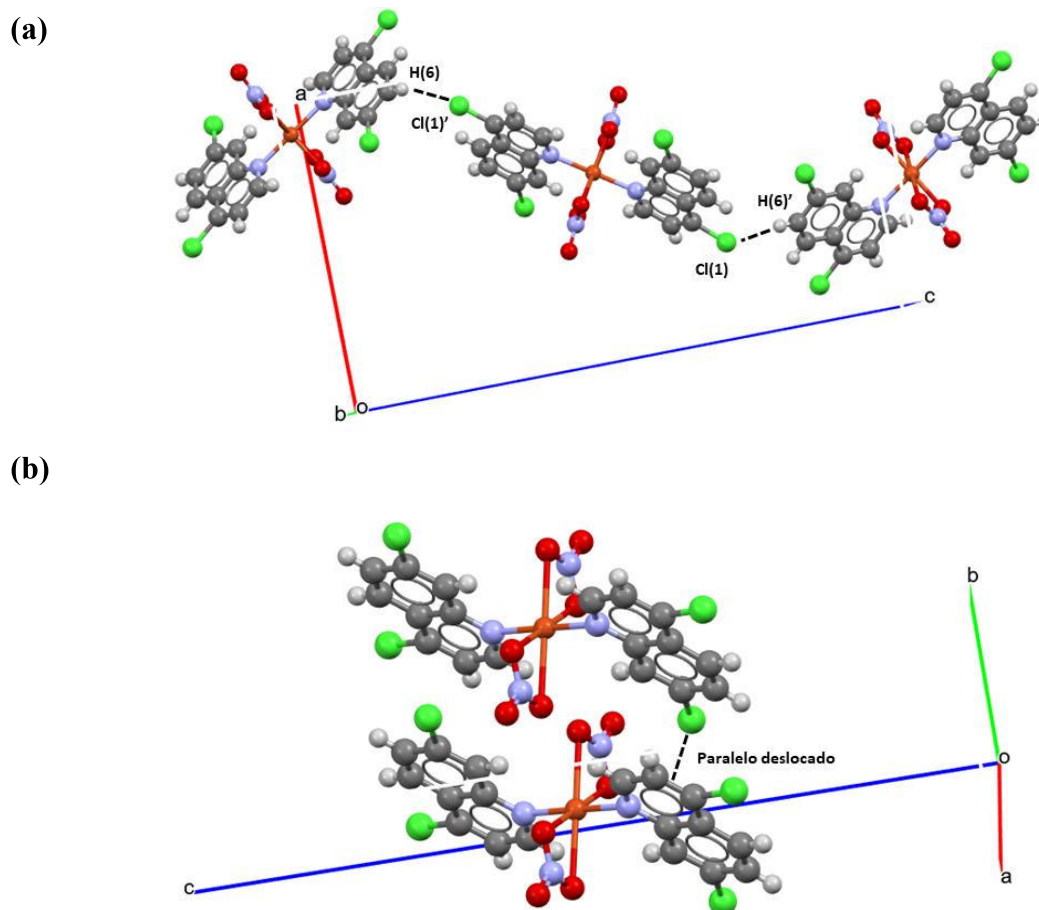


Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Organizada através de ligações de hidrogênio não usuais entre os oxigênios do íon nitrato, $O_{nit(2)}$, e o hidrogênios H(2) e H(8) com distâncias de ligação de 2,55(9) Å e 2,62(2) Å ao longo do eixo b, respectivamente. Também é possível verificar ligações entre $O_{nit(3)}$ e H(3) com distâncias de ligação de 2,41(4) Å ao longo do eixo a.

Destacamos também ligações de hidrogênio não usuais entre Cl(1) e H(6)' com distância de ligação de 2,89(5) Å, e Cl(1)' e H(6) com distância de ligação de 3,13(5) Å, expandindo-se ao longo do eixo c. Interações do tipo π - π , ao longo do eixo b, também contribuem para a estabilização do arranjo cristalino, sendo estas do tipo paralelo deslocado, com 3,83(9) Å (MARTINEZ; IVERSON, 2012). As interações supramoleculares e cela unitária estão ilustradas na Figura 37.

Figura 37 – Representação bidimensional das interações supramoleculares (a) e (b) do composto Cu-4,7DCQ.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

4.2.4 Condutividade molar

Os valores de condutividade molar ao longo do tempo para o complexo são coerentes com a fórmula molecular, apresentando valores para a proporção 1:2 ($\text{Cu}^{2+}:\text{NO}_3^-$) (VELHO, 2006). Vale ressaltar que a escolha do solvente dimetilsulfóxido, DMSO, deve-se à metodologia utilizada nos testes biológicos, mantendo-se assim, a coerência do comportamento químico, físico-químico e biológico. Uma vez que o DMSO possui alto poder coordenante, a estrutura do Cu-4,7DCQ é alterada, gerando um novo composto de coordenação, podendo ou não possuir moléculas de DMSO ligadas ao centro de metálico. Desse modo, a forma de coordenação do íon nitrato pode ter sido alterada durante a formação da nova espécie em solução.

A Tabela 8 apresenta a condutividade do composto de coordenação solubilizados de DMSO ao longo do tempo, os resultados indicam que o complexo em DMSO se mantém estável durante o intervalo de 24h, tendo pequenas variações ao decorrer das medidas, porém sem modificações significativas para a alteração do número de coordenação do centro metálico.

Tabela 8 – Variação da condutividade ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) em relação ao tempo para o complexo Cu-4,7DCQ. ($1,0\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, DMSO)

	0h	2h	4h	6h	24h
Cu-4,7DCQ	$65,1 \pm 0,6$	$64,1 \pm 0,6$	$63,4 \pm 0,6$	$63,3 \pm 0,6$	$60,1 \pm 0,3$

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS DE Cu(II) COM LIGANTES 7-CLORO-4-AMINOQUINOLÍNICOS

Abaixo são apresentados os resultados referentes à caracterização dos complexos de Cu(II) com ligantes 7-cloro-4-aminoquinolínicos, bem como suas comparações aos dados espectroscópicos dos ligantes 7-cloro-4-aminoquinolínicos livres.

Figura 38 - Estrutura molecular do polímero Di- μ -[N^1 -(7-cloroquinolin-4-il)etano-1,2-diamino]- $1\kappa^1N^1$, $1\kappa^1N^3$, $1\kappa^1N^1$, $1\kappa^1N^3$ - (dihidroxo)-(dinitrato)-dicobre(II) (Cu-4,7ACQ1,2)

-**Fórmula molecular:** $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ClN}_3)_2]_n$.

-**Massa molar:** $728,45\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

-**Características físicas:** Sólido azul.

-**FD:** $140\text{-}142\text{ }^\circ\text{C}$.

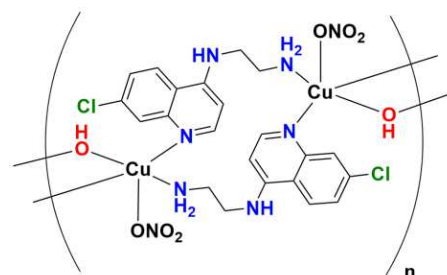
- **Rendimento:** 62%.

-**IV (cm^{-1}):** $3233\text{ v}_s(\text{NH}_2)$; $3144\text{ v}(\text{R}_2\text{NH})$;

$1593\text{ v}(\text{CC} + \text{CN})$; $1334\text{ v}_{\text{as}}(\text{NO}_3^-)$;

$1258\text{ v}(\text{R}_2\text{NH})$; $1055\text{ (vCCl}_1 + \delta\text{CH)}_{\text{no plano}}$; $1045\text{ v}_s(\text{NO}_3^-)$; $955\text{ }\delta(\text{OH})$.

-**Raman (cm^{-1}):** $1585\text{ v}(\text{CC} + \text{CN})$; $1257\text{ v}(\text{R}_2\text{NH})$; $1047\text{ v}_s(\text{NO}_3^-)$; $495\text{ v}(\text{Cu-O})$; $287\text{ v}(\text{Cu-N})$.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

-CHN [Exp.(Calc.)](%) : 36,49 (36,27); 3,85 (3,60); 15,97 (15,38).

-Condutividade ($\mu\text{S/cm}$, DMSO, $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$): $26,88 \pm 4$.

Di- μ -[N^1 -(7-cloroquinolin-4-il)propano-1,3-diamino]- $1\kappa^1 N^1$, $1\kappa^1 N^3$, $1\kappa^1 N^{1'}$, $1\kappa^1 N^{3'}$ -
(dihidroxo)-(dinitrato)-dicobre(II) mono-hidratado (Cu-4,7ACQ1,3)

-Fórmula molecular: $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{ClN}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

-Massa molar: $774,56 \text{ g.mol}^{-1}$.

-Características físicas: Sólido verde.

-FD: $154 - 156 \text{ }^\circ\text{C}$.

-Rendimento: 51%.

-IV (cm^{-1}): $1580 \nu(\text{CC} + \text{CN})$; $1319 \nu_{\text{as}}(\text{NO}_3^-)$; $1255 \nu(\text{R}_2\text{NH})$; $1055 (\nu\text{CCl} + \delta\text{CH})_{\text{no plano}}$; $1038 \nu_{\text{s}}(\text{NO}_3^-)$; $954 \delta(\text{OH})$.

-Raman (cm^{-1}): $1589 \nu(\text{CC} + \text{CN})$; $1251 \nu(\text{R}_2\text{NH})$; $1066 (\nu\text{CCl} + \delta\text{CH})_{\text{no plano}}$; $1043 \nu_{\text{s}}(\text{NO}_3^-)$.

-CHN [Exp.(Calc.)](%) : 37,91 (37,22); 4,05 (4,16); 14,02 (14,47).

-Condutividade ($\mu\text{S/cm}$, DMSO, $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$): $53,88 \pm 0,2$.

Di- μ -[N^1 -(7-cloroquinolin-4-il)butano-1,4-diamino]- $1\kappa^1 N^1$, $1\kappa^1 N^3$, $1\kappa^1 N^{1'}$, $1\kappa^1 N^{3'}$ - (dihidroxo)-
(dinitrato)-dicobre(II) di-hidratado (Cu-4,7ACQ1,4)

-Fórmula molecular: $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2(\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{ClN}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

-Massa molar: $820,63 \text{ g.mol}^{-1}$.

-Características físicas: Sólido violeta.

-F.D: $184 - 186 \text{ }^\circ\text{C}$.

-Rendimento: 30%.

-IV (cm^{-1}): $3379 \nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$; $3288 \nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$; $3248 \nu(\text{R}_2\text{NH})$; $1582 \nu(\text{CC} + \text{CN})$; $1334 \nu_{\text{as}}(\text{NO}_3^-)$; $1269 \nu(\text{R}_2\text{NH})$; $1068 (\nu\text{CCl}_{\text{arom.}} + \delta\text{CH}_{\text{arom.}})_{\text{no plano}}$; $1038 \nu_{\text{s}}(\text{NO}_3^-)$; $951 \delta(\text{OH})$.

-Raman (cm^{-1}): $1587 \nu(\text{CC} + \text{CN})$; $1268 \nu(\text{R}_2\text{NH})$; $1076 (\nu\text{CCl} + \delta\text{CH})_{\text{no plano}}$; $1045 \nu_{\text{s}}(\text{NO}_3^-)$; $503 \nu(\text{Cu-O})$; $304 \nu(\text{Cu-N})$.

-UV-VIS (nm, DMSO)(ϵ , $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$): 262 (n- π^*) (π - π^*) (17196); 335 (π - π^*) (14449); 628 (d-d) (168).

-CHN [Exp.(Calc.)](%) : 39,01 (39,80); 4,41 (4,37); 13,63 (14,28).

-Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$, DMSO, $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$): $46,55 \pm 1$.

*N*¹-(7-cloroquinolin-4-il)benzeno-1,2-diaminhidroxonitratocobre(II) (Cu-4,7ACQofen)

-Fórmula molecular: $[\text{Cu}(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{ClN}_3)_2](\text{OH})(\text{NO}_3)$.

-Massa molar: $682,02 \text{ g.mol}^{-1}$.

-Características físicas: Sólido violeta.

-FD: $205-207 \text{ }^\circ\text{C}$.

-Rendimento: 64%.

-IV (cm^{-1}): $1581 \nu(\text{CC} + \text{CN})$; $1337 \nu_{\text{as}}(\text{NO}_3^-)$; $1273 \nu(\text{R}_2\text{NH})$; $1055 (\nu\text{CCl} + \delta\text{CH})_{\text{no plano}}$; $1034 \nu_{\text{s}}(\text{NO}_3^-)$; $951 \delta(\text{OH})$.

-CHN [Exp.(Calc.)](%) : 52,71 (52,83); 3,52 (3,69); 14,57 (14,38).

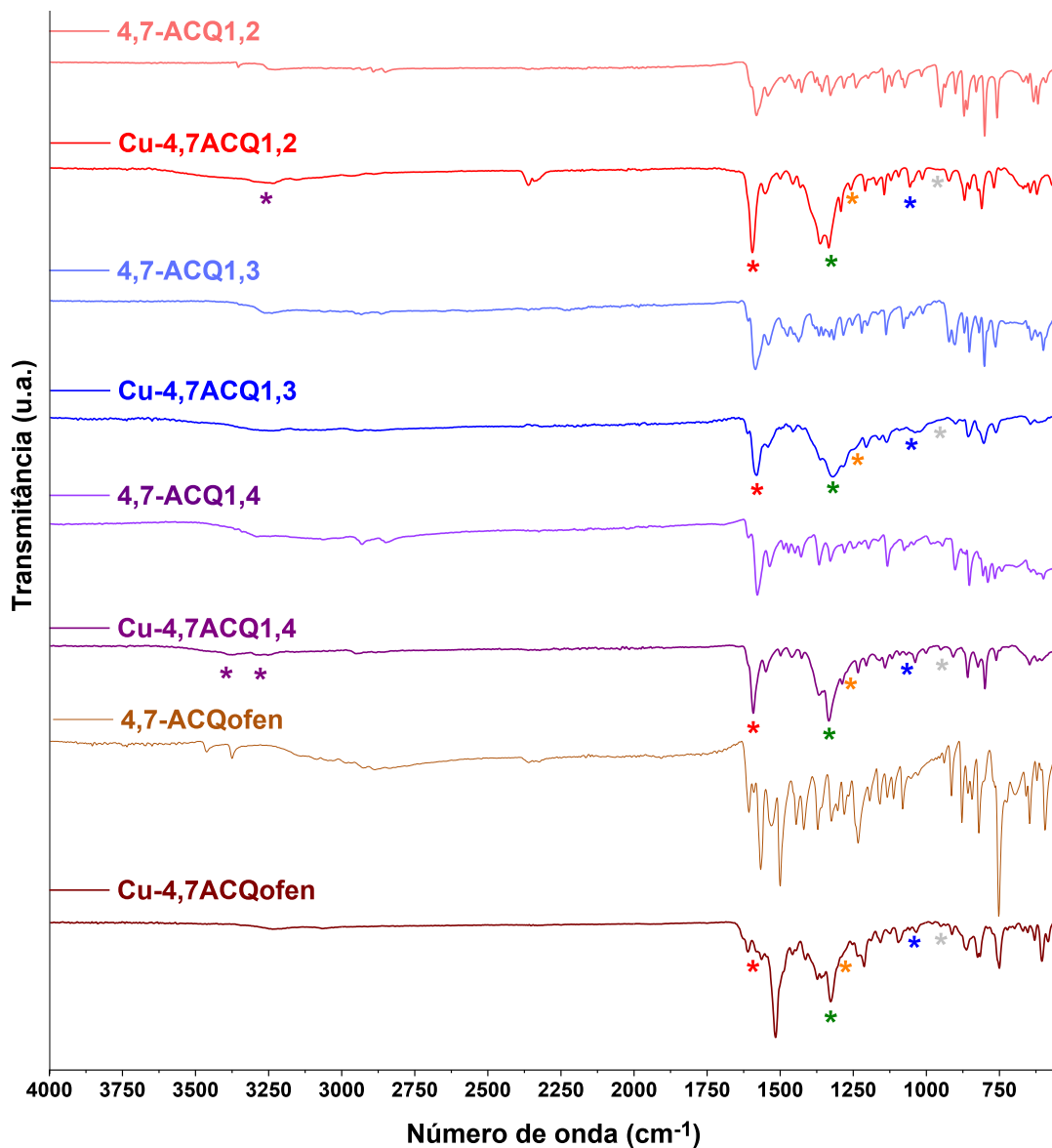
-Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$, DMSO, $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$): $32,6 \pm 0,8$.

4.3.1 Espectroscopia de absorção vibracional na região do Infravermelho e espalhamento Raman

Os espectros IV dos ligantes e dos respectivos complexos de Cu(II) são apresentados na Figura 39, onde é possível notar o deslocamento de bandas atribuídas aos estiramentos $\nu(\text{NH}_2)$ (*) e $\nu(\text{CN})$ aromático (*), nas regiões de 3388 a 3233 cm^{-1} e de 1593 a 1580 cm^{-1} , respectivamente, com variações de 43 a -5 cm^{-1} e 16 a -3 cm^{-1} , respectivamente. Nos casos dos compostos Cu-4,7ACQ1,3 e Cu-4,7ACQ1,4, a variação está dentro do erro do equipamento (4 cm^{-1}) para bandas atribuídas ao anel quinolínico, dificultando a observação da coordenação dos ligantes ao centro metálico.

Já a modificação nos deslocamentos das bandas atribuídas aos grupos amínicos e quinolínicos para os compostos Cu-4,7ACQ1,2 e Cu-4,7ACQofen indicam a coordenação do ligante ao centro metálico, uma vez que os estiramentos vinculados às ligações contendo nitrogênio deslocaram-se, apontando a ligação do par de elétrons livres ao metal e, por consequência, afetando a força de ligação entre nitrogênio e hidrogênio ou nitrogênio e carbono (KARAAĞAÇ *et al.*, 2016; SILVERSTEIN, WEBSTER, KIEMLE, 2006). Também se nota a presença da banda referente ao estiramento $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3^-)$ (*) na região de $1337-1319 \text{ cm}^{-1}$ atribuída ao íon nitrato (MARY *et al.*, 2008; PODUNAVAC-KUZMANOVIĆ; CVETKOVIĆ; VOJINOVIĆ, 2004).

Figura 39 – Espectros de absorção vibracional na região do Infravermelho dos complexos de Cu(II) com 7-cloro-4-amônioquinolinas em comparação aos espectros das respectivas 7-cloro-4-aminoquinolinas livres (256 coad.).



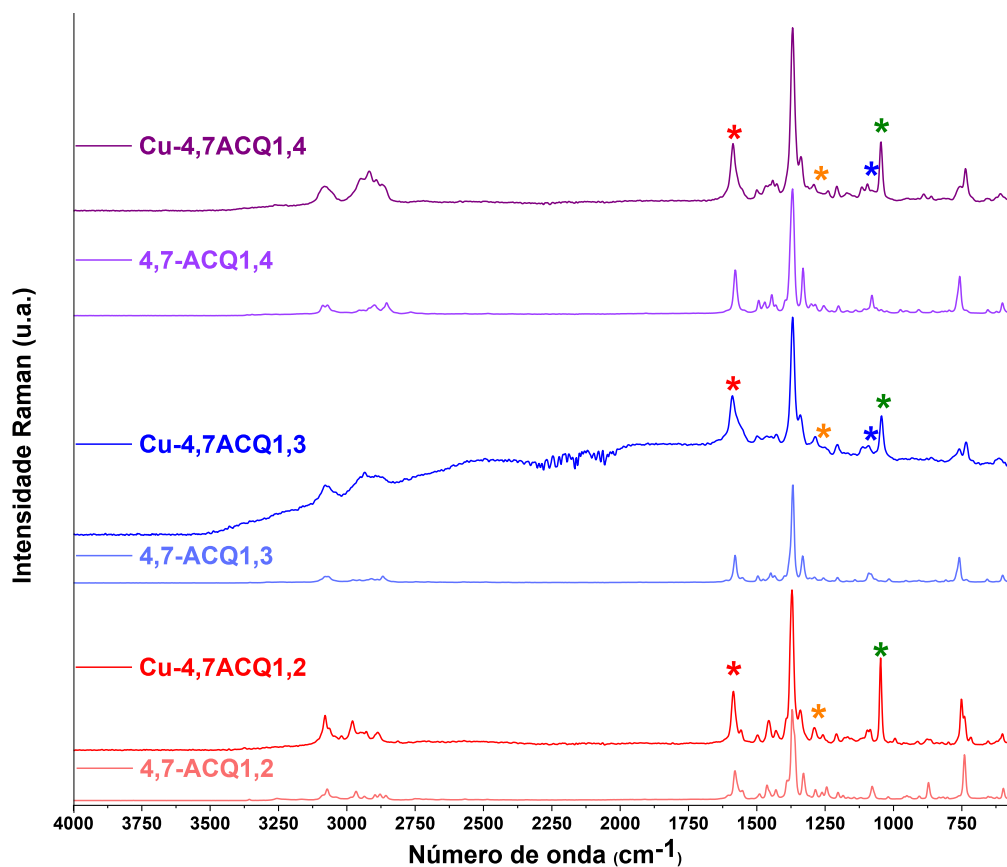
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Por fim, deslocamentos das bandas nas regiões de 1273-1258 cm^{-1} atribuídas ao estiramento $\nu(\text{R}_2\text{NH})$ (*) e 1068-1055 cm^{-1} atribuídas ao estiramento $\nu(\text{C-Cl})$ (*), indicam a alteração na distribuição eletrônica no núcleo quinolínico, derivada da complexação ao íon Cu(II). Além de uma banda de baixa intensidade atribuída ao estiramento (Cu-OH)(*) na região de 951 a 955 cm^{-1} (AGUIRRE; GUTIÉRREZ; GIRALDO, 2011). Salienta-se a presença de duas bandas na região de 2330 a 2360 cm^{-1} , no espectro do composto Cu-4,7ACQ1,2; atribuídas ao dióxido de carbono, CO_2 atmosférico. Também se nota a presença da banda referente ao

estiramento $\nu_{as}(\text{NO}_3^-)$ (*) na região de 1337-1319 cm^{-1} atribuída ao íon nitrato (MARY *et al.*, 2008; PODUNAVAC-KUZMANOVIĆ; CVETKOVIĆ; VOJINOVIĆ, 2004). As Tabelas 9 e 10 apresentam os valores de deslocamentos observados nos espectros IV dos complexos de Cu(II) e seus respectivos ligantes.

Assim como nos espectros na região do infravermelho, é possível observar nos espectros de espalhamento Raman, Figura 40, deslocamentos das bandas atribuídas aos estiramentos $\nu_s(\text{NH}_2)$ (*) e $\nu(\text{CN})$ aromático (*), $\nu(\text{R}_2\text{NH})$ (*) e $\nu(\text{C-Cl})$ (*), corroborando os resultados apresentados na Figura 41, além do surgimento de bandas intensas na região de 1045 a 1034 cm^{-1} atribuídos ao estiramento $\nu_s(\text{NO}_3^-)$ (*) (AGUIRRE; GUTIÉRREZ; GIRALDO, 2011). As Tabelas 11 e 12 apresentam os valores de deslocamentos observados nos espectros Raman dos complexos de Cu(II) e seus respectivos ligantes.

Figura 40 - Espectros Raman dos complexos de Cu(II) com 7-cloro-4-aminoquinolinas em comparação aos espectros Raman das respectivas 7-cloro-4-aminoquinolinas livres (1024 coad., 15 mW).

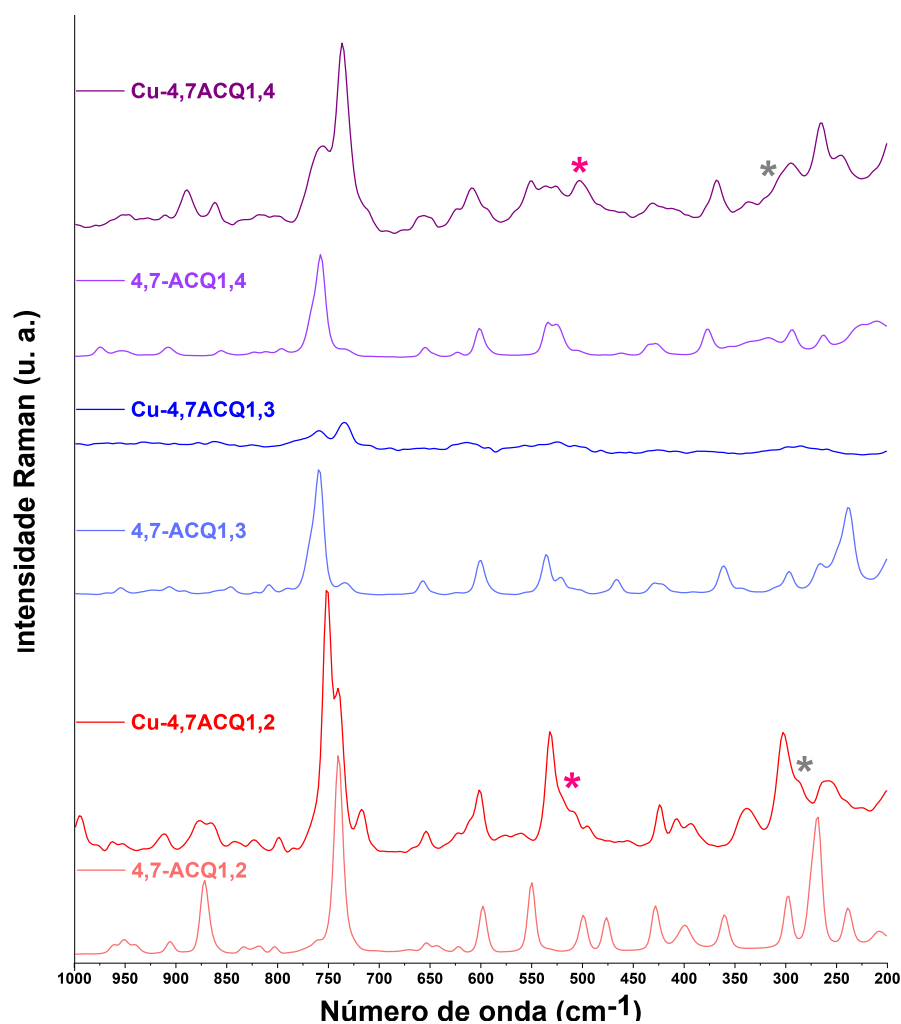


Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Devido à complexação, observa-se nos espectros Raman na Figura 41, o surgimento de bandas em 519 cm^{-1} e 285 cm^{-1} , atribuídas, respectivamente, aos estiramentos $\nu(\text{Cu-O})$ (*) e $\nu(\text{Cu-N})$ (*) para o complexo Cu-4,7ACQ1,2; e para o composto Cu-4,7ACQ1,4 em 503 cm^{-1} e 306 cm^{-1} , corroborando a coordenação do ligante 7-cloro-4-aminoquinolínico, nitrato e hidróxido ao íon cobre (YUAN *et al.*, 2005; NAKAMOTO, 2009; ELWELL *et al.*, 2017; SHARMA *et al.*, 2019; MORZYK-OCIEPA *et al.*, 2019).

A mesma avaliação não pode ser realizada no composto Cu-4,7ACQ1,3 devido à baixa intensidade das bandas. Medidas para o complexo Cu-4,7ACQofen não foram possíveis devido à alta fluorescência apresentada em seu espectro Raman.

Figura 41 - Espectros Raman dos complexos de Cu(II) com 7-cloro-4-aminoquinolinas em comparação aos espectros Raman das 7-cloro-4-aminoquinolinas livres (1024 coad., 15 mW) de 1000 a 200 cm^{-1} .



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Tabela 9 - Comparação de deslocamentos (cm^{-1}) das principais bandas na região do Infravermelho dos compostos Cu-4,7ACQ1,2 (1), 4,7-ACQ1,2 (2), Cu-4,7ACQ1,3 (3) e 4,7-ACQ1,3 (4).

(1)	(2)	Δ	(3)	(4)	Δ	Vibração
3233	3238	-5	-	3256	-	$\nu_s(\text{NH}_2)$
1593	1580	13	1580	1583	-3	$\nu(\text{CC} + \text{CN})$
1334	-	-	1319	-	-	$\nu(\text{NO}_3^-)$
1258	1241	17	1255	1221	34	$\nu(\text{R}_2\text{NH})$
1055	1077	-22	1055	1085	-30	$(\nu\text{CCH} + \delta\text{CH})$
955	-	-	954	-	-	$\delta(\text{OH})$

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Tabela 10 - Comparação de deslocamentos (cm^{-1}) das principais bandas na região do Infravermelho dos compostos Cu-4,7ACQ1,4 (5), 4,7-ACQ1,4 (6) Cu-4,7ACQofen (7) e 4,7-ACQofen (8).

(5)	(6)	Δ	(7)	(8)	Δ	Vibração
3288	3345	-57	-	3204	-	$\nu_s(\text{NH}_2)$
1582	1578	4	1581	1565	16	$\nu(\text{CC} + \text{CN})$
1334	-	-	1337	-	-	$\nu(\text{NO}_3^-)$
1269	1221	48	1273	1245	28	$\nu(\text{R}_2\text{NH})$
1068	1075	-7	1055	1102	-47	$(\nu\text{CCH} + \delta\text{CH})$
951	-	-	951	-	-	$\delta(\text{OH})$

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Tabela 11 - Comparação de deslocamentos (cm^{-1}) das principais bandas do espalhamento Raman dos compostos Cu-4,7ACQ1,2 (1), 4,7-ACQ1,2 (2), Cu-4,7ACQ1,3 (3) e 4,7-ACQ1,3 (4).

(1)	(2)	Δ	(3)	(4)	Δ	Vibração
1585	1581	4	1589	1579	10	$\nu(\text{CC} + \text{CN})$
1257	1244	13	1251	1224	24	$\nu(\text{R}_2\text{NH})$
-	1077	-	1066	1081	-15	$(\nu\text{CCH} + \delta\text{CH})$
1047	-	-	1043	-	-	$\nu(\text{NO}_3^-)$
495	-	-	-	-	-	$\nu(\text{Cu-O})$

287	-	-	-	-	-	v(Cu-N)
-----	---	---	---	---	---	----------------

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Tabela 12 - Comparação de deslocamentos (cm^{-1}) das principais bandas do espalhamento Raman dos compostos Cu-4,7ACQ1,4 (5), 4,7-ACQ1,4 (6) Cu-4,7ACQofen (7) e 4,7-ACQofen (8).

(5)	(6)	Δ	(7)	(8)	Δ	Vibração
1587	1579	8	-	-	-	v(CC + CN)
1268	1226	42	-	-	-	v(R₂NH)
1076	1080	-4	-	-	-	(vCCI+δCH)
1045	-	-	-	-	-	v(NO₃⁻)
503	-	-	-	-	-	v(Cu-O)
304	-	-	-	-	-	v(Cu-N)

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

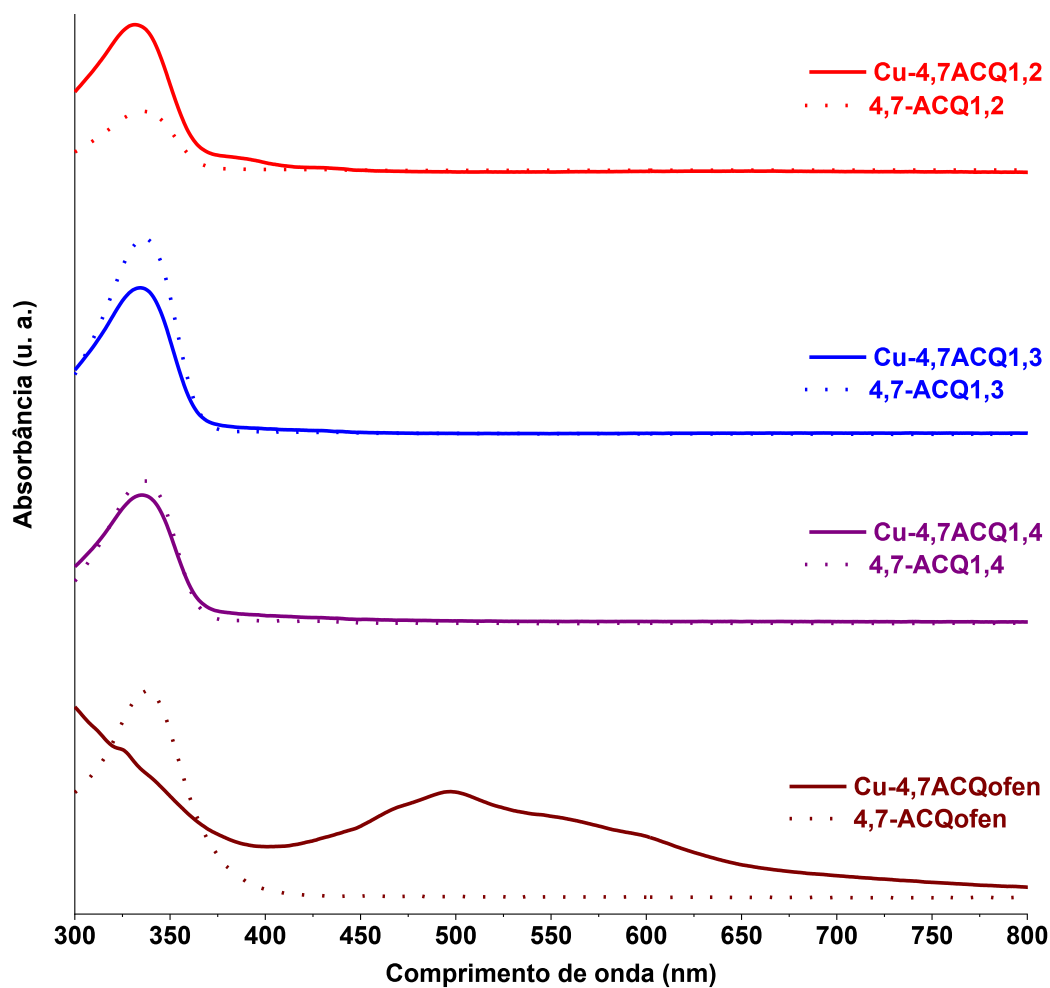
4.3.2 Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-VIS

Os espectros eletrônicos dos complexos de cobre(II) com ligantes aminoquinolinícos, Figura 42, apresentam uma banda intensa em torno de 336 nm, atribuída à transição π - π^* , referente aos grupos haleto de arila e quinolina pertencentes aos ligantes.

Ao compararmos os espectros no UV-VIS complexo-ligante, para o complexo Cu-4,7ACQ1,2 ocorre um deslocamento hipsocrômico, que pode estar associado ao aumento da energia nos estados excitados após a coordenação com o íon Cu(II) (SANTIAGO *et al.*, 2020; KATUGAMPALA *et al.*, 2018). Para os complexos Cu-4,7ACQ1,3 e Cu-4,7ACQ1,4 foram observados nos espectros UV-VIS, hipocromismo na banda em 336 nm, podendo essa variação ser atribuída à coordenação dos ligantes ao íon metálico (ALI *et al.*, 2020; JAMALI; TAVAKOLI; NAZHAD DOLATABADI, 2012), já que a absorvidade molar é uma característica intrínseca para cada molécula. Além disso, o composto Cu-4,7ACQofen apresenta uma alteração significativa no seu perfil espectral, corroborando a complexação com Cu(II), uma vez que orbitais do ligante sofrem alterações significativas após a formação do complexo. Dados como, deslocamentos e atribuições das transições eletrônicas no UV-VIS dos

compostos Cu-4,7ACQ1,2; Cu-4,7ACQ1,3; Cu-4,7ACQ1,4 e seus respectivos ligantes estão expostos na Tabela 13.

Figura 42 - Espectros UV-VIS dos complexos de Cu(II) com 7-cloro-4-aminoquinolinas ($2,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) em comparação aos espectros UV-VIS das 7-cloro-4-aminoquinolinas ($2,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) em DMSO.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Tabela 13 - Comparação de deslocamentos e atribuições das transições eletrônicas observadas nos espectros no UV-VIS dos compostos Cu-4,7ACQ1,2; Cu-4,7ACQ1,3; Cu-4,7ACQ1,4 e seus respectivos ligantes. ($2,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) em DMSO.

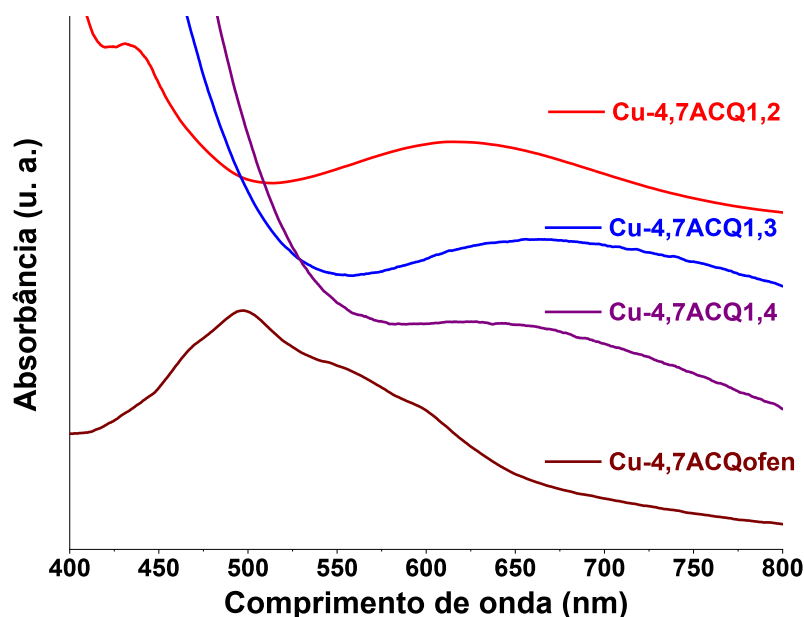
	Comprimento de onda (nm) ($\epsilon, \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	Atribuição
Cu-4,7ACQ1,2	331 (18329)	($\pi - \pi^*$)
4,7-ACQ1,2	337 (8973)	($\pi - \pi^*$)
Cu-4,7ACQ1,3	334 (16153)	($\pi - \pi^*$)

4,7-ACQ1,3	336 (22248)	($\pi - \pi^*$)
Cu-4,7ACQ 1,4	335 (14449)	($\pi - \pi^*$)
4,7-ACQ1,4	336 (17446)	($\pi - \pi^*$)

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Para soluções mais concentradas, é possível avaliar transições *d-d* na estrutura eletrônica do íon metálico, expostas na Figura 43. Para o complexo Cu-4,7ACQ1,2 há o surgimento de duas bandas, uma de maior intensidade em 433 nm e uma de menor intensidade em 619 nm, podendo ser associadas as transições $d_{zx}(d_{zy})$ para $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} para $d_{x^2-y^2}$, sugerindo assim, uma geometria pirâmide de base quadrada para o centro metálico (SHARMA *et al.*, 2019; MARIS *et al.*, 2004).

Figura 43 - Espectros UV-VIS dos complexos de Cu(II) com 7-cloro-4-aminoquinolinas, Cu-4,7ACQ1,2; Cu-4,7ACQ1,3; Cu-4,7ACQ1,4 ($1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) e Cu-4,7ACQofen ($2,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) em DMSO.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Os compostos Cu-4,7ACQ1,3 e Cu-4,7ACQ1,4 apresentam em seus respectivos espectros UV-VIS uma única banda larga centradas em 655 e 628, respectivamente. E com relação ao composto Cu-4,7ACQofen, a presença de 1 banda e 3 ombros na região de 420 a 650 nm, podendo ser associadas as transições de Transferência de Carga Ligante-Metal, TCLM (WILLIMS *et al.*, 2002; PIVETTA *et al.*, 2011). Dados como, deslocamentos e atribuições das

transições eletrônicas no UV-VIS dos compostos Cu-4,7ACQ1,2; Cu-4,7ACQ1,3; Cu-4,7ACQ1,4; Cu-4,7ACQofen e seus respectivos ligantes estão expostos na Tabela 14.

Tabela 14 - Comparação de deslocamentos e atribuições das transições eletrônicas no UV-VIS dos compostos Cu-4,7ACQ1,2; Cu-4,7ACQ1,3; Cu-4,7ACQ1,4 ($1,0 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹) e Cu-4,7ACQofen ($2,5 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹) em DMSO.

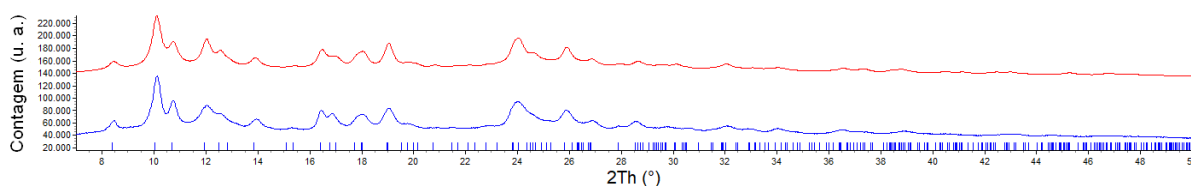
	Comprimento de onda (nm) (ϵ , M ⁻¹ .cm ⁻¹)	Atribuição
Cu-4,7ACQ1,2	433 (2776) / 619 (1496)	(<i>d-d</i>)
Cu-4,7ACQ1,3	655 (108)	(<i>d-d</i>)
Cu-4,7ACQ1,4	628 (168)	(<i>d-d</i>)
Cu-4,7ACQofen	468 (11008) / 498 (12797) / 553 (9285) / 597 (7485)	(TCLM)

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

4.3.3 Difração de raios X

A Figura 44 apresenta os Difratomogramas, experimental (azul), calculado (vermelho), e os planos hkl na parte inferior para o complexo Cu-4,7ACQ1,2 na etapa – *simulated annealing*.

Figura 44 - Difratomogramas, experimental (azul), calculado (vermelho), e os planos hkl na parte inferior para o complexo Cu-4,7ACQ1,2.



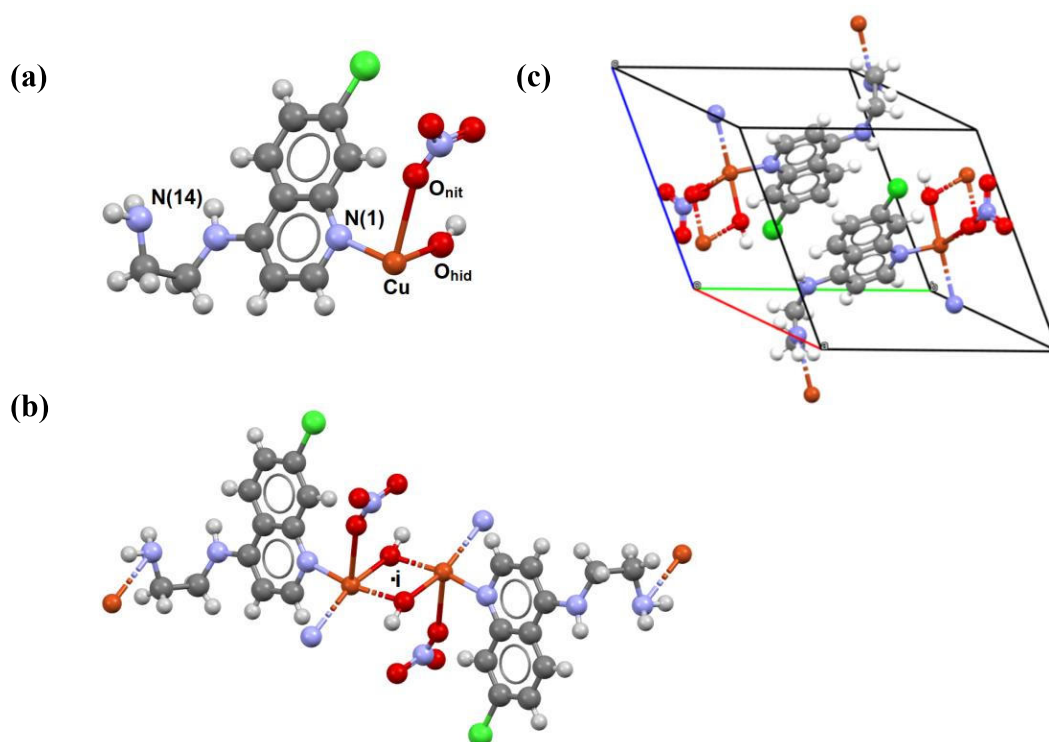
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

A unidade assimétrica do complexo Cu-4,7ACQ1,2; é composta pelos íons Cu(II), nitrato, hidróxido e um ligante 4,7-ACQ1,2; como descrito na Figura 45 (a). A estrutura é caracterizada como um polímero de coordenação, se estendendo pelo eixo **a** através da ligação dos nitrogênios N(1) e N(14) com diferentes íons Cu(II), e íons hidróxido coordenados em ponte aos centros metálicos, vide Figura 45 (c).

A geometria do centro metálico é melhor descrita como sendo pirâmide de base quadrada distorcida, Equação 2 - APÊNDICE I, com parâmetro de trigonalidade $\tau_5 = 0,017$;

onde τ_5 tendendo a 1 para bipirâmide trigonal e τ_5 tendendo a 0 para pirâmide de base quadrada (ADDISON *et al.*, 1984; KUMAR *et al.*, 2019), e um centro de inversão (i) presente no ponto médio do paralelogramo gerado pelos íons Cu(II) e íons hidróxido, assim como na Figura 45 (b).

Figura 45 - Unidade assimétrica (a), polímero (b) e célula unitária (c) do modelo cristalográfico para o composto Cu-4,7ACQ1,2.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

O plano basal é formado por dois nitrogênios, sendo eles, N(1) e N(14) de dois ligantes aminoquinolínicos e dois oxigênios de íons hidróxido; a posição apical é ocupada por um íon nitrato formando uma ligação Cu-O_{nit} relativamente mais longa quando comparada as ligações pertencentes ao plano basal. A Tabela 15 apresenta os dados cristalográficos do complexo e na Tabela 16 estão os principais valores de distância e ângulos de ligação relevantes deste composto.

Tabela 15 - Dados cristalográficos do composto Cu-4,7ACQ1,2.

Cu-4,7ACQ1,2	
Fórmula empírica	CuC ₁₁ H ₁₃ ClN ₄ O ₄

Massa molecular (g.mol⁻¹)	364,22
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
a (Å)	8,0924(9)
b (Å)	11,580(7)
c (Å)	10,1740(6)
α (°)	113,450(6)
β (°)	113,056(5)
γ (°)	75,6330(2)
V (Å³)	800,02(8)
Z	2
d_{calc} (g.cm⁻³)	1,512(1)
μ (mm⁻¹)	26,765(8)
Número de parâmetros	46
R_{Bragg} / R_{wp}	0,643 / 2,569

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Tabela 16 - Distâncias e ângulos de ligação selecionados do composto Cu-4,7ACQ1,2.

Comprimentos (Å)		Ângulos (°)	
Cu-N(1)	2,02(4)	N(1)-Cu-N(14)	92,5(4)
Cu-N(14)	2,61(0)	N(1)-Cu-O_{hid}	92,4(2)
Cu-O_{hid}	2,10(8)	N(1)-Cu-O_{hid}'	164,4(2)
Cu-O_{hid}'	2,09(6)	N(14)-Cu-O_{hid}	165,4(4)
Cu-O_{nit}	2,75(3)	N(14)-Cu-O_{hid}'	99,4(6)
		N(1)-Cu-O_{nit}	91,3(5)
		N(14)-Cu-O_{nit}	108,1(0)
		O_{hid}-Cu-O_{hid}'	72,0(3)
		O_{nit}-Cu-O_{hid}	83,8(3)
		O_{nit}-Cu-O_{hid}'	87,9(9)

Operações de simetria:

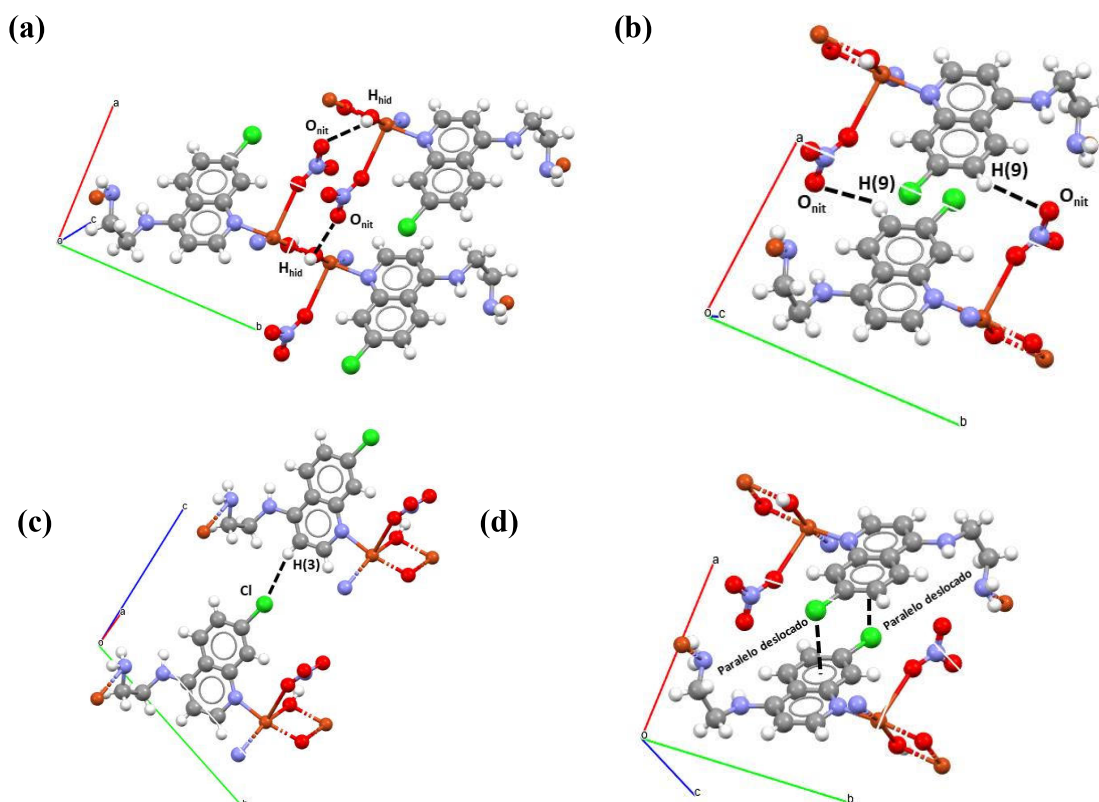
Cu = (x,y,z) **N(14)** = (1-x, 1-y, -z) **O_{hid}** = (x,y,z) **N(1)** = (x,y,z)

O_{nit} = (x,y,z) **O_{hid}'** = (1-x, 2-y, 1-z)

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

A estrutura supramolecular do composto Cu-4,7ACQ1,2 é organizada através de ligações de hidrogênio entre os oxigênios do íon nitrato, O_{nit} , e o hidrogênio H_{hid} com distância de ligação de 2,83(9) Å, ao longo do eixo *a* e ligações não usuais entre O_{nit} , e o hidrogênio H(9) com distância de ligação de 2,65(4) Å, expandindo-se ao longo do eixo *a*, e também uma ligação entre cloro, Cl, e H(3) com 2,83(9) Å, ao longo do eixo *c*. Interações do tipo π , π - π , ao longo do eixo *c*, também contribuem para a estabilização do arranjo cristalino, sendo estas paralelamente deslocadas, com 3,46(9) Å (MARTINEZ; IVERSON, 2012). As interações supramoleculares e cela unitária estão ilustradas na Figura 46 (a-d).

Figura 46 – Representação bidimensional das interações supramoleculares e cela unitária (a), (b) (c) e (d) da estrutura cristalina do composto Cu-4,7ACQ1,2.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

4.3.4 Condutividade molar

A Tabela 17 apresenta a condutividade dos compostos de coordenação solubilizados em DMSO ao longo do tempo, os resultados indicam que os complexos em DMSO se mantem

estáveis durante o intervalo de 24h, tendo variações ao decorrer das medidas, porém sem alterações significativas para a dissociação do íon hidróxido, ligado ao centro metálico.

Os valores de condutividade molar para os complexos são coerentes com as fórmulas moleculares e estruturas propostas, apresentando valores para a proporção 1:1 ($\text{HOCu}^+:\text{NO}_3^-$) (VELHO, 2006), uma vez que, apenas o íon nitrato dissociasse do centro metálico, os valores obtidos para todos os compostos do sistema Cu-4,7ACQ apresentam condutividade condizente com a presença da coordenação do íon hidróxido ao cobre(II). Vale ressaltar que a escolha do solvente dimetilsulfóxido, DMSO, deve-se à baixa solubilidade dos compostos de coordenação em outros solventes comuns, como água e etanol, e também por ser utilizado nos testes biológicos. Uma vez que o DMSO possui alto poder coordenante, a estrutura polimérica dos complexos de cobre(II) é possivelmente rompida, gerando novos compostos de coordenação, podendo ou não possuir moléculas de DMSO ligadas ao centro de metálico. Dessa forma, o modo de coordenação do íon nitrato pode ter sido alterado durante a formação das espécies em solução.

Tabela 17 – Variação da condutividade ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) em relação ao tempo para os complexos de Cu(II) com 7-cloro-4-aminoquinolinas. ($1,0\times 10^{-3}$ mol.L⁻¹, DMSO)

	0h	2h	4h	6h	24h
Cu-4,7ACQ1,2	51±4	47,7±0,1	46,71±0,07	46,4±0,2	45,4±0,1
Cu-4,7ACQ1,3	20,5±0,2	22,7±0,7	24,1±0,2	26±1	39±2
Cu-4,7ACQ1,4	26±1	29±2	31±3	35,8±0,6	42,7±0,6
Cu-4,7ACQofen	26,1±0,8	25,1±0,8	25,3±0,1	24±1	25,9±0,5

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

4.4 CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO DE Ag(I) COM LIGANTE 7-CLORO-QUINOLÍNICO

Abaixo são apresentados os resultados referentes à caracterização do complexo bis-(4,7-dicloroquinolina)-hemi-aquo-nitratoprata(I) (Ag-4,7DCQ), Figura 47, bem como sua comparação aos dados espectroscópicos do ligante 4,7-DCQ.

Figura 47 – Estrutura molecular do complexo bis-(4,7-dicloroquinolina)-hemi-aquo-nitratoprata(I) (Ag-4,7DCQ)

-**Fórmula molecular:** $[\text{Ag}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_{0,5}(\text{C}_9\text{H}_5\text{Cl}_2\text{N})_2]_2$.

-**Massa molar:** 1149,93 g.mol⁻¹.

-**Características físicas:** Sólido branco.

-**FD:** 192-194 °C

- **Rendimento:** 82%.

-**IV (cm⁻¹):** 1562 $\nu(\text{CC} + \text{CN})$; 1318 $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3^-)$;

1085 ($\nu\text{CCl} + \delta\text{CH}$)_{no plano}.

-**Raman (cm⁻¹):** 1567 $\nu(\text{CC} + \text{CN})$;

1077 ($\nu\text{CCl} + \delta\text{CH}$)_{no plano}, 1041 $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_3^-)$.

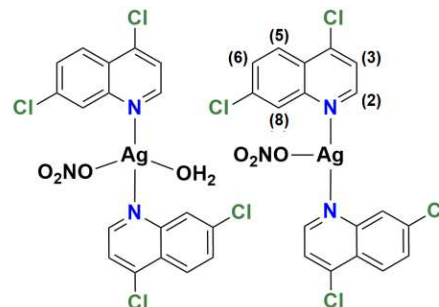
-**RMN (¹H, 500 MHz, DMSO-*d*₆) $\delta(\text{ppm})$:** δ 7,71 [d, 1H, H(6), $J = 4,8$ Hz, H(6)/H(5) - orto]; 7,78 [d, 1H, CH(arom), H(3), $J = 4,8$ Hz, H(3)/H(2) - orto]; 8,12 [d, 1H, CH(arom), H(5), $J = 8,9$ Hz, H(5)/H(6) - orto]; 8,17 [s, 1H, CH(arom), H(8)]; 8,84 [d, 1H, CH(arom), H(2), $J = 4,8$ Hz, H(2)/H(3) - orto].

-**RMN (¹³C, 125 MHz, DMSO-*d*₆) $\delta(\text{ppm})$:** δ 122,34 [C(3)]; 124,53 [C(10)]; 125,97 [C(5)]; 128,19 [C(8)]; 129,00 [C(6)]; 135,84 [C(7)]; 142,20 [C(4)]; 148,27 [C(9)]; 152,74 [C(2)].

-**RMN (¹⁵N, HMBC, DMSO-*d*₆) $\delta(\text{ppm})$:** 294,13 [N(1)].

-**CHN [Exp.(Calc.)](%) :** 37,64 (37,60); 1,94 (1,93); 7,27 (7,31)

-**Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$, DMSO, 1×10^{-3} mol.L⁻¹):** 31,92 \pm 0,08.



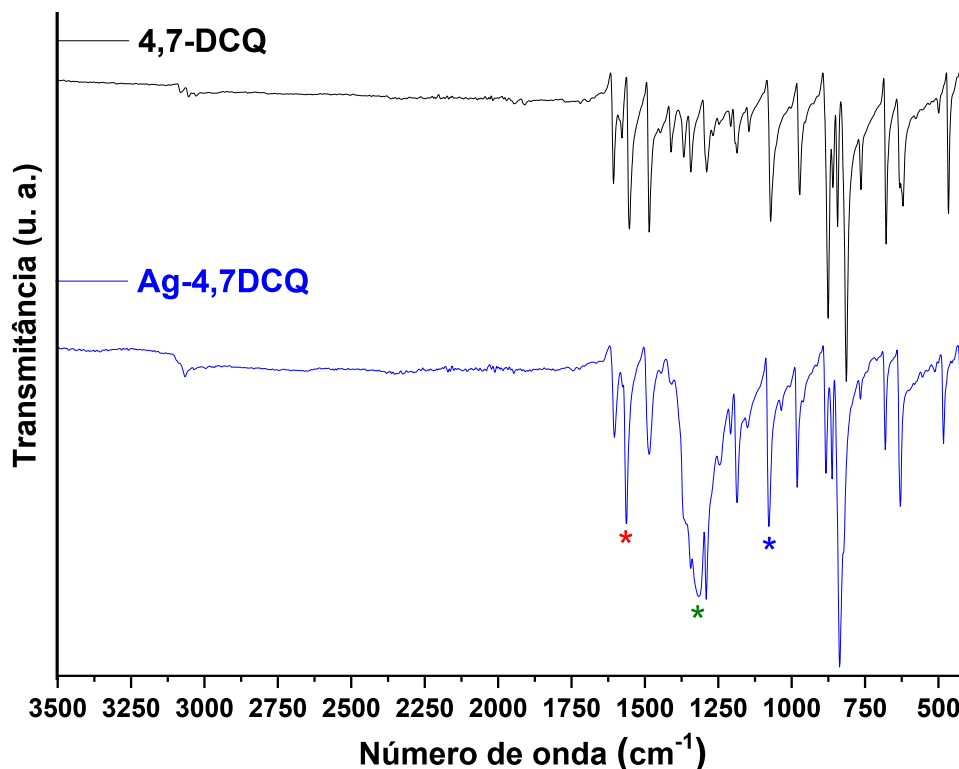
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

4.4.1 Espectroscopia de absorção vibracional na região do Infravermelho e espalhamento Raman

Em comparação ao espectro IV do ligante livre, 4,7-DCQ; com o espectro do complexo Ag-4,7DCQ, Figura 48, é possível notar o deslocamento da banda atribuída ao $\nu(\text{CN})$ aromático (*), na região de 1606 a 1560 cm⁻¹. O deslocamento da banda atribuída ao grupo quinolínico para o composto Ag-4,7DCQ indica a coordenação do ligante ao centro metálico, uma vez que os estiramentos vinculados às ligações contendo nitrogênio deslocarem-se, apontando a ligação do par de elétrons livres ao metal e, por consequência, afetando a força de ligação entre nitrogênio e carbono (KARAAĞAÇ *et al.*, 2016; SILVERSTEIN, WEBSTER, KIEMLE, 2006). Também se nota a presença da banda referente ao estiramento $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3^-)$ (*) na região de

1318 cm^{-1} atribuída ao íon nitrato (MARY *et al.*, 2008; PODUNAVAC-KUZMANOVIĆ; CVETKOVIĆ; VOJINOVIĆ, 2004).

Figura 48 – Espectro de absorção vibracional na região do Infravermelho do complexo Ag-4,7DCQ em comparação ao espectro de absorção vibracional na região do infravermelho do ligante 4,7-dicloroquinolina livre (256 coad.).



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Por fim, o deslocamento da banda na região de 1090-1070 cm^{-1} atribuída ao estiramento $\nu(\text{C-Cl})$ (*), indica a alteração na distribuição eletrônica no núcleo quinolínico, derivada da complexação com o íon Ag(I). A Tabela 18 apresenta os valores de deslocamentos observados nos espectros IV do complexo Ag-4,7DCQ e do ligante 4,7-DCQ.

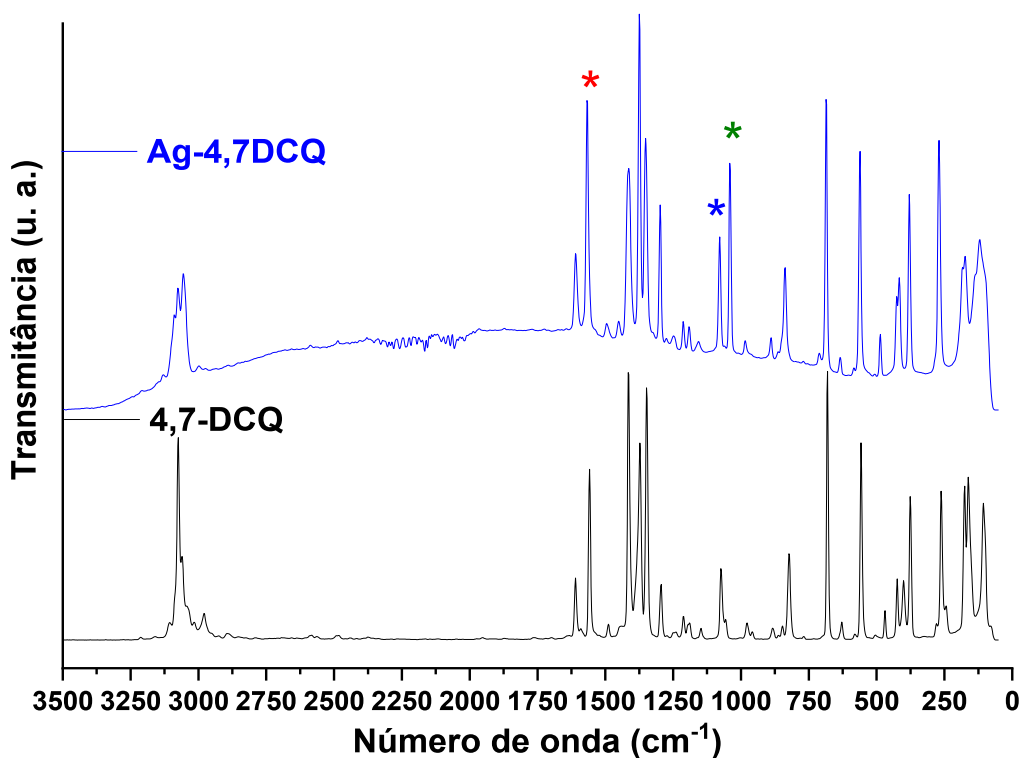
Tabela 18 – Valores e comparação de deslocamentos (cm^{-1}) das principais bandas na região do Infravermelho do composto Ag-4,7DCQ e seu respectivo ligante.

Ag-4,7DCQ	4,7-DCQ	Δ	Vibração
1562	1552	10	$\nu(\text{CC} + \text{CN})$
1318	-	-	$\nu(\text{NO}_3^-)$
1085	1072	13	$(\nu\text{CCl} + \delta\text{CH})$

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Assim como nos espectros na região do Infravermelho, é possível observar nos espectros de espalhamento Raman, Figura 49, deslocamentos das bandas atribuídas aos estiramentos $\nu(\text{CN})$ aromático (*) e $\nu(\text{C-Cl})$ (*), corroborando os resultados apresentados na Figura 48, além do surgimento de bandas intensas na região de 1045 a 1034 cm^{-1} atribuídas ao estiramento $\nu_s(\text{NO}_3^-)$ (*) (AGUIRRE; GUTIÉRREZ; GIRALDO, 2011). A Tabela 19 apresenta os valores de deslocamentos observados nos espectros Raman do complexo Ag-4,7DCQ e do ligante 4,7-DCQ.

Figura 49 - Espectro Raman do complexo Ag-4,7DCQ em comparação ao espectro Raman do ligante 4,7-dicloroquinolina livre (1024 coad, 15 mW.).



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Tabela 19 – Valores e comparação de deslocamentos (cm^{-1}) das principais bandas de espalhamento Raman do composto Ag-4,7DCQ e seu respectivo ligante.

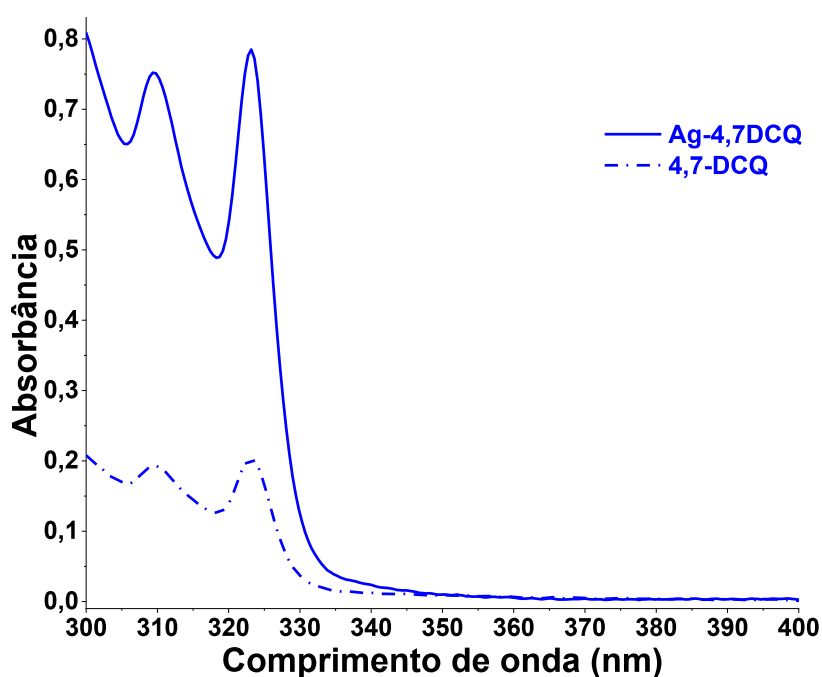
Ag-4,7DCQ	4,7-DCQ	Δ	Vibração
1567	1558	9	$\nu(\text{CC} + \text{CN})$
1077	1074	3	$(\nu\text{CCH} + \delta\text{CH})$
1041	-	-	$\nu(\text{NO}_3^-)$

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

4.4.2 Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-VIS

O espectro eletrônico do complexo Ag-4,7DCQ em comparação ao espectro eletrônico do ligante 4,7-DCQ, Figura 50, apresenta uma banda intensa em torno de 309 e 323 nm, atribuída à transição $\pi-\pi^*$, referentes aos grupos haleto de arila e quinolina, pertencentes ao ligante.

Figura 50 - Espectros UV-VIS do complexo Ag-4,7DCQ ($2,5 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹) em comparação ao espectro UV-VIS do ligante 4,7-dicloroquinolínico ($2,5 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹) em DMSO.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Ao compararmos os espectros complexo-ligante, para o complexo Ag-4,7DCQ observamos um aumento significativo na absorvidade molar das bandas de 309 e 323 nm em relação ao ligante 4,7-DCQ. Foi observado hipercromismo para as transições em 309 nm e em 323 nm, sendo a coordenação ao íon metálico o fator determinante para essa alteração (*ALI et al.*, 2020; JAMALI; TAVAKOLI; NAZHAD DOLATABADI, 2012). Dados como, deslocamentos e atribuições das transições eletrônicas no UV-VIS dos compostos Ag-4,7DCQ e 4,7-DCQ estão expostos na Tabela 20.

Tabela 20 – Valores e comparação de deslocamentos e atribuições das transições eletrônicas no UV-VIS dos compostos Ag-4,7DCQ e 4,7-DCQ. ($2,5 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹) em DMSO.

	Comprimento de onda (nm) (ϵ , M ⁻¹ .cm ⁻¹)	Atribuição
Ag-4,7DCQ	309 (27444) / 323 (28392)	(π - π^*)
4,7-DCQ	309 (7441) / 323 (7952)	(π - π^*)

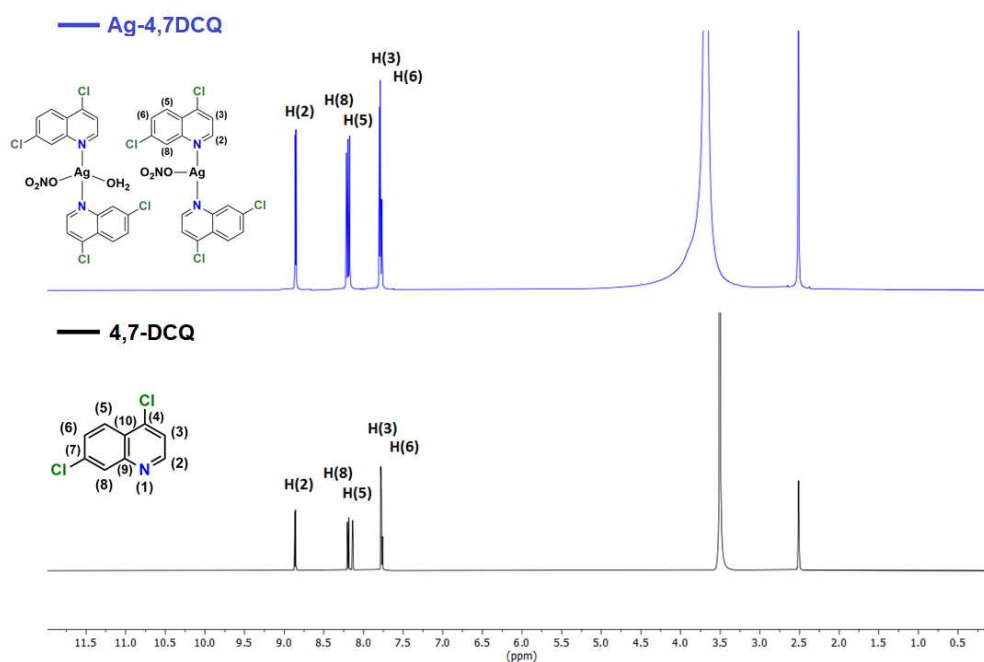
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

4.4.3 RMN de ¹H, ¹³C e correlação HMBC {¹⁵N, ¹H}

Os espectros de RMN de ¹H e ¹³C do complexo Ag-4,7DCQ, apresentado nas Figuras 51 e 52, foram utilizados para verificar os deslocamentos químicos de cada sinal pós complexação em relação ao ligante livre.

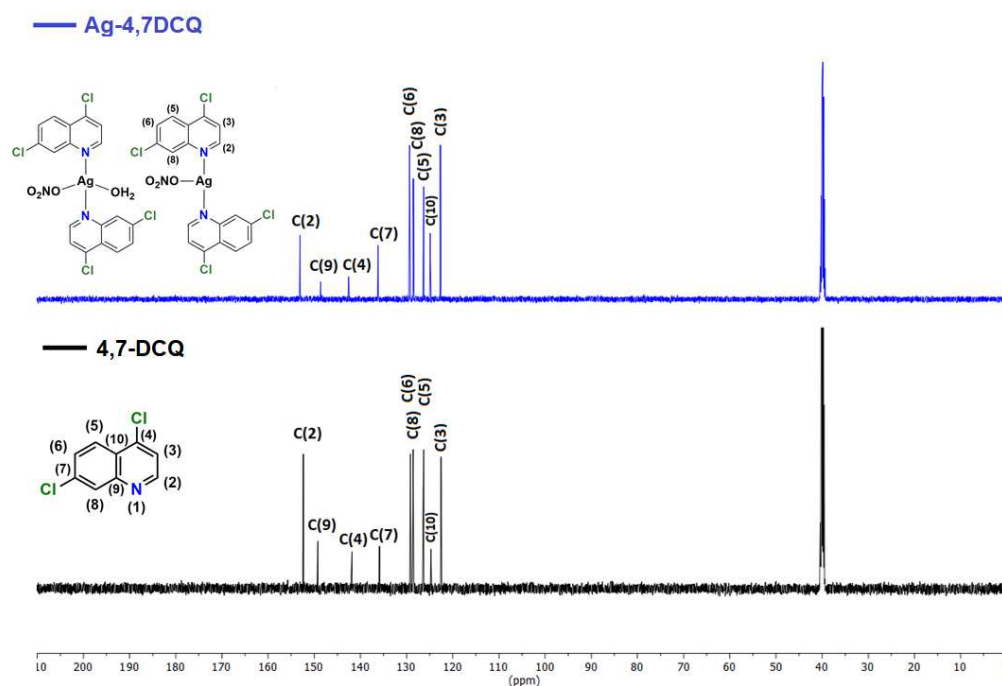
Porém, o centro metálico pouco influenciou na distribuição eletrônica no núcleo quinolínico, promovendo alterações não significativas nos deslocamentos químicos nem de carbonos e nem de hidrogênios em comparação aos espectros de RMN de ¹H e de ¹³C do ligante 4,7-DCQ. A Tabela 21 expõe valores de deslocamentos observados nos espectros de RMN para complexo e para o ligante, além da comparação entre eles.

Figura 51 – Espectro de RMN de ¹H do complexo Ag-4,7DCQ comparado ao espectro de RMN de ¹H do ligante 4,7-DCQ (500 MHz, DMSO-*d*₆).



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 52 - Espectro RMN de ^{13}C do complexo Ag-4,7DCQ comparado ao espectro de RMN de ^{13}C do ligante 4,7-DCQ (125 MHz, DMSO- d_6).



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Tabela 21 – Valores e comparação entre deslocamentos (ppm) e atribuições para de sinais RMN de ^1H e ^{13}C observados nos espectros do Ag-4,7DCQ e 4,7-DCQ.

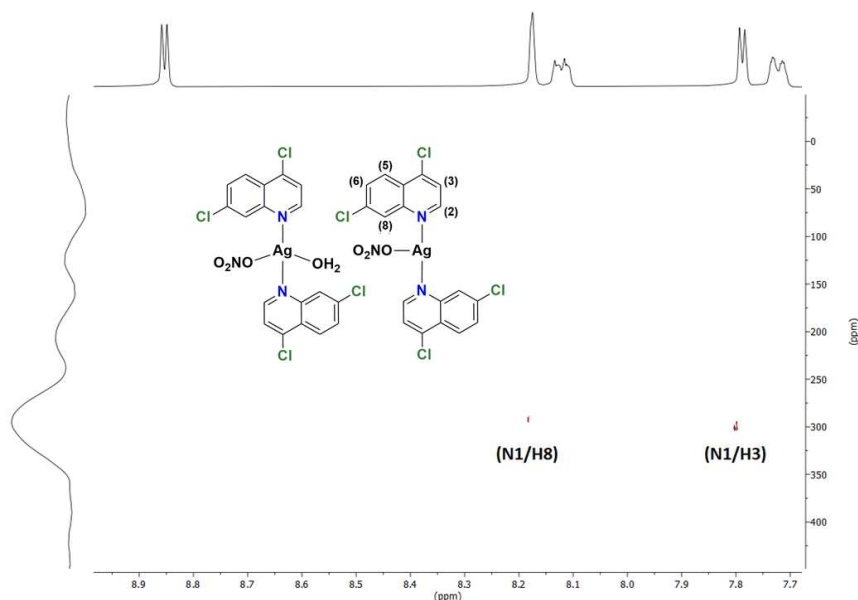
Ag-4,7 DCQ	4,7-DCQ	Δ	Atribuição
7,71	7,77	-0,06	H(3)
7,78	7,77	0,01	H(6)
8,12	8,13	-0,01	H(5)
8,17	8,18	-0,01	H(8)
8,84	8,86	-0,02	H(2)
124,60	124,16	0,44	C(3)
134,46	133,56	0,10	C(10)

151,73	150,47	1,26	C(5)
153,76	152,01	1,75	C(8)
122,34	122,15	0,19	C(6)
124,52	124,36	0,16	C(7)
125,97	125,92	0,05	C(4)
128,19	128,17	0,02	C(9)
129,00	128,80	0,20	C(2)

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Ao analisar o mapa de correlação HMBC $\{^{15}\text{N}, ^1\text{H}\}$, Figura 53, é observado o sinal de ^{15}N em 294,13 ppm para o complexo Ag-4,7DCQ.

Figura 53 - Mapa de correlação HMBC $\{^{15}\text{N}, ^1\text{H}\}$ do complexo Ag-4,7DCQ. (DMSO- d_6)



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Na Tabela 22, é possível comparar esse valor com o sinal de ^{15}N para o ligante 4,7-DCQ livre, onde a variação (Δ), de -14,30 ppm, corrobora a coordenação do ligante ao centro metálico, através do nitrogênio quinolínico (PEREIRA *et al.*, 2021).

Tabela 22 – Valores, comparação entre deslocamentos (ppm) e atribuições de sinais RMN de ^{15}N observados nos mapas de correlação HMBC $\{^{15}\text{N}, ^1\text{H}\}$ para o complexo Ag-4,7DCQ e do ligante 4,7-DCQ.

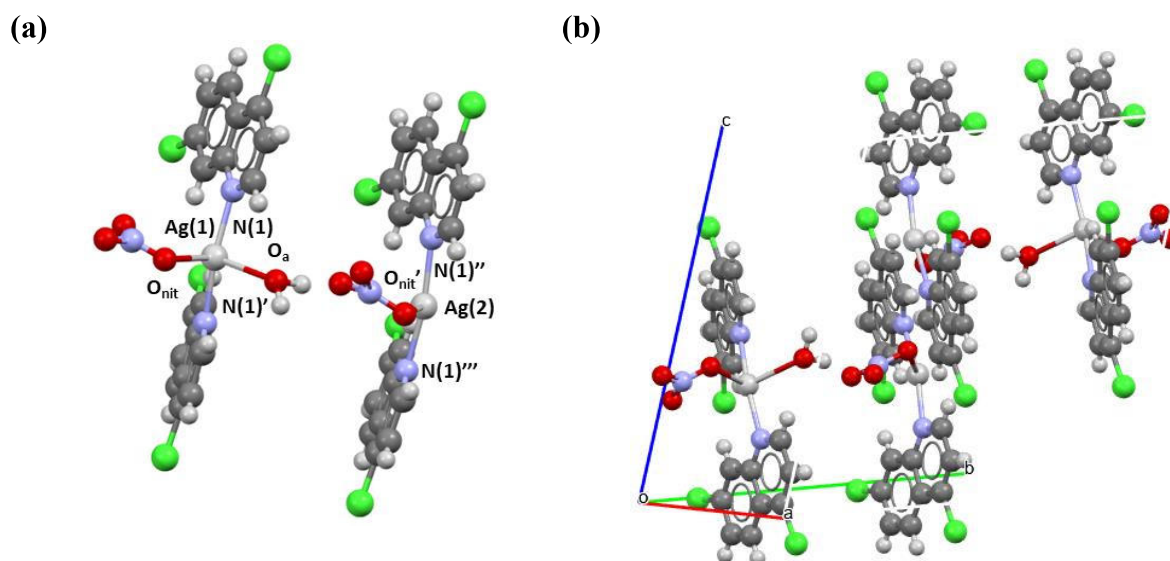
	4,7-DCQ	Ag-4,7DCQ	Δ
	$\delta(\text{ppm})$		
N(1)	308,43	294,13	-14,3

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

4.4.4 Difração de raios X

O composto Ag-4,7DCQ cristaliza-se em um sistema triclinico e grupo espacial P-1. O monocristal incolor foi analisado via difração de raios X por monocristal. A seguir, encontra-se a Figura 54 e Tabela 23, na qual são apresentados as unidades assimétricas (a), cela unitária (b) e os dados cristalográficos e estatísticos de refinamento do composto de coordenação, respectivamente.

Figura 54 – Representação das unidades assimétricas (a) e cela unitária (b) da estrutura cristalina do composto Ag-4,7DCQ.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

É interessante ressaltar que o composto Ag-4,7DCQ possui duas unidades assimétricas, a primeira descrita pelo íon Ag(I), um íon nitrato coordenado, duas moléculas de 4,7-dicloroquinolina e uma molécula de água, caracterizada como um complexo discreto, apresentando um centro metálico com geometria “gangorra”. Já a segunda unidade assimétrica é descrita por um íon Ag(I), um íon nitrato coordenado, monodentado, e duas moléculas de 4,7-dicloroquinolina, onde o centro metálico Ag(I) apresenta geometria do tipo “T”. A Tabela 24 expõe valores de distância e ângulos de ligação relevantes deste composto.

Tabela 23 - Dados cristalográficos do composto Ag-4,7DCQ.

Ag-4,7DCQ	
Fórmula empírica	Ag ₂ C ₃₆ H ₂₂ Cl ₈ N ₆ O ₇
Massa molecular (g.mol⁻¹)	1149,93
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
a (Å)	10,4900(4)
b (Å)	13,7843(5)
c (Å)	14,6010(5)
α (°)	79,193(3)
β (°)	78,670(3)
γ (°)	87,161(3)
V (Å³)	2033,22(13)
Z	2
d_{calc} (g.cm⁻³)	1,87(9)
μ (mm⁻¹)	13,077
Número de parâmetros	540
R1/wR2/GOF	0,1182/0,2857/1,066

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Tabela 24 – Distâncias e ângulos de ligação selecionados do composto Ag-4,7DCQ.

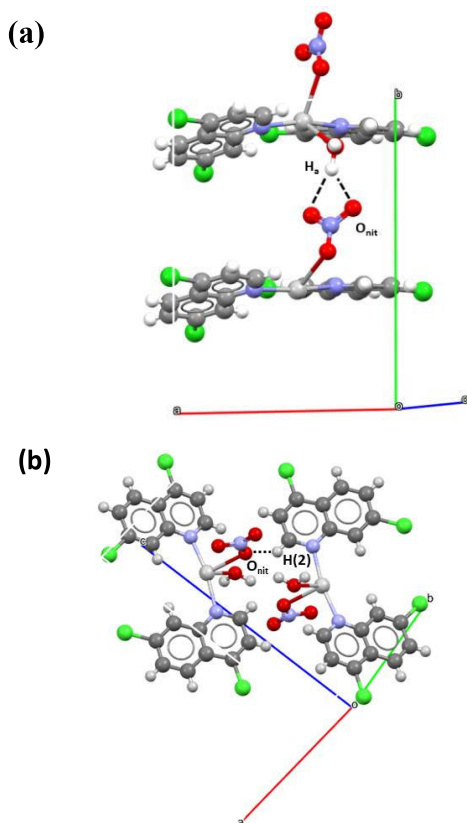
Distâncias (Å)		Ângulos (°)	
Ag(1)-N(1)	2,19(6)	N(1)-Ag(1)-N(1)'	167,3(2)
Ag(1)-N(1)'	2,19(0)	N(1)-Ag(1)-O_{nit}	95,4(1)
Ag(1)-O_{nit}	2,65(3)	N(1)-Ag(1)-O_a	91,1(9)
Ag(1)-O_a	2,58(8)	N(1)'-Ag(1)-O_{nit}	97,2(6)

$\text{Ag}(2)\text{-N}(1)''$	2,20(4)	$\text{N}(1)'\text{-Ag}(1)\text{-O}_a$	89,8(4)
$\text{Ag}(2)\text{-N}(1)'''$	2,19(7)	$\text{N}(1)''\text{-Ag}(2)\text{-N}(1)'''$	169,9(2)
$\text{Ag}(2)\text{-O}_{\text{nit}}'$	2,60(3)	$\text{N}(1)'''\text{-Ag}(2)\text{-O}_{\text{nit}}'$	86,3(1)
		$\text{N}(1)'''\text{-Ag}(2)\text{-O}_{\text{nit}}''$	97,4(7)

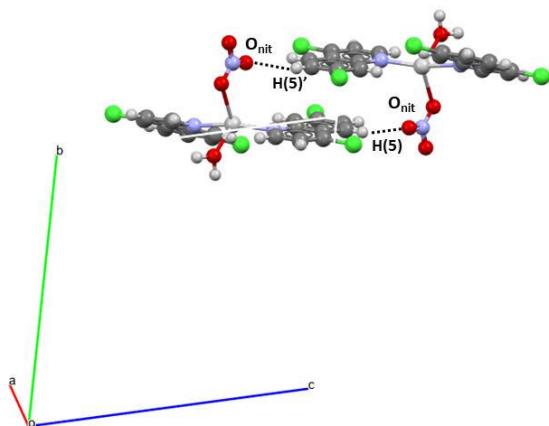
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

A Figura 55 apresenta as interações que estabilizam a estrutura cristalina supramolecular do composto Ag-4,7DCQ. A estrutura supramolecular é organizada através de ligações de hidrogênio usuais entre os oxigênios do íon nitrato, O_{nit} , e o hidrogênios, H_a , da molécula de água com distâncias de ligação de 1,92(9) Å e 2,36(9) Å ao longo do eixo **b**, respectivamente e ligações de hidrogênio não usuais entre os oxigênios do íon nitrato, O_{nit} , e o hidrogênios quinolínicos H(2), H(5) e H(6) com distâncias de ligação de 2,49(8) Å; 2,34(5) Å e 2,60(4) Å ao longo do eixo **a**, **c** e **b**, respectivamente. Também é possível verificar ligações entre O_a e hidrogênios quinolínicos H(6) com distâncias de ligação de 2,59(0) Å ao longo do eixo **a**.

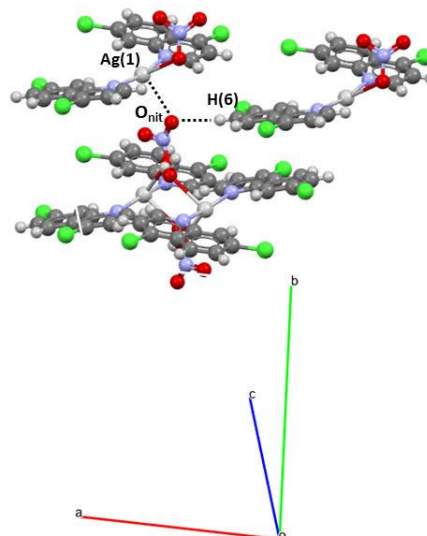
Figura 55 – Representação bidimensional das interações supramoleculares (a), (b), (c), (d), (e) e (f) da estrutura cristalina do composto Ag-4,7DCQ.



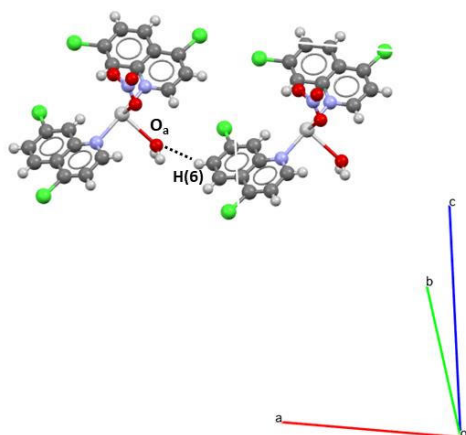
(c)



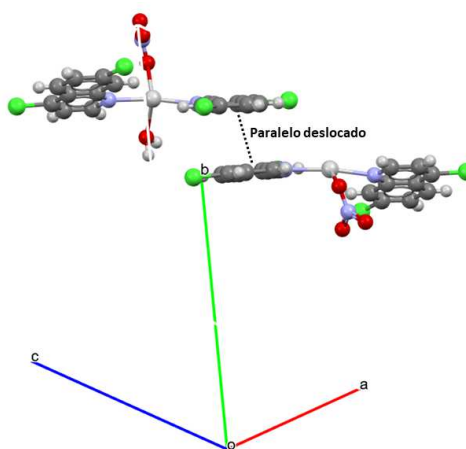
(d)



(e)



(f)



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Destacamos, interações do tipo π , π - π , entre anéis aromáticos (4,7-dicloroquinolina), ao longo do eixo **b**, que também contribuem para a estabilização do arranjo cristalino, sendo estas paralelamente deslocadas, com 3,(6) Å (MARTINEZ; IVERSON, 2012). Na estrutura Ag-4,7DCQ também foram identificadas interações do tipo prata e oxigênio, com 2,86(9) Å, classificada como uma interação forte (FIORI *et al.*, 2017) ao longo do eixo **b**.

4.4.5 Condutividade molar

Os valores de condutividade molar ao longo do tempo para o complexo indicam a proporção 1:1 ($\text{Ag}^+:\text{NO}_3^-$) (VELHO, 2006).

A Tabela 25 apresenta a condutividade dos compostos de coordenação solubilizados em DMSO ao longo do tempo. Os resultados indicam que o complexo se mantém estável em DMSO durante o intervalo de 24h, tendo pequenas variações ao decorrer das medidas porém sem modificações significativas para a alteração do número de coordenação do centro metálico.

Tabela 25 – Variação da condutividade ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) em relação ao tempo para o complexo Ag-4,7DCQ. ($1,0\times 10^{-3}$ mol.L⁻¹, DMSO)

	0h	2h	4h	6h	24h
Ag-4,7DCQ	$31,92 \pm 0,08$	$31,6 \pm 0,2$	$31,04 \pm 0,3$	$31,3 \pm 0,1$	$29,6 \pm 0,2$

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS HETEROLÉPTICOS DE Ag(I)

Abaixo são apresentados os resultados referentes à caracterização dos complexos heterolépticos de Ag(I), Figura 47 e Figura 68, bem como sua comparação aos dados espectroscópicos dos respectivos ligantes.

Figura 56 – Estrutura molecular do complexo Nitrato de (2,2'-bipiridina)(4,7-dicloroquinolina)prata(I) (Agbpy-4,7DCQ)

-**Fórmula molecular:** $[\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{C}_9\text{H}_5\text{Cl}_2\text{N})](\text{NO}_3)$.

-**Massa molar:** 524,107 g.mol⁻¹.

-**Características físicas:** Sólido branco.

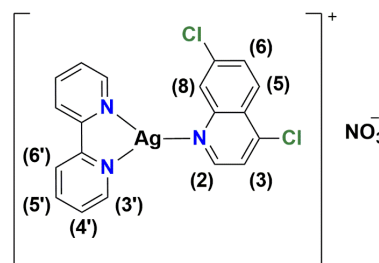
-**FF:** 152-154 °C

- **Rendimento:** 61%.

-**IV (cm⁻¹):** 1590 v(CC + CN);

1576 v(CC + CN); 1322 v_{as}(NO₃⁻); 1078 (vCCl. + δCH)_{no plano}.

-**Raman (cm⁻¹):** 1594 v(CC + CN); 1579 v(CC + CN); 1064 (vCCl. + δCH)_{no plano};



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

1039 $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3^-)$.

-RMN (^1H , 500 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm): δ 7,64 [m, 2H, CH(arom), H(4')]; 7,80 [m, 2H, CH(arom), H(3)/H(6)]; 8,12 [td, 2H, H(5'), $J = 1,7$ Hz, H(5')/H(3') – para; $J = 8,0$ Hz, H(5')/H(4')/H(6') - orto]; 8,19 [d, 1H, CH(arom), H(8), $J = 1,7$ Hz, H(8)/H(6) - para]; 8,23 [d, 1H, CH(arom), H(5), $J = 8,9$ Hz, H(6)/H(5) – orto]; 8,46 [d, 2H, CH(arom), H(3'), $J = 8,1$ Hz, H(3')/H(4') – orto]; 8,74 [d, 2H, CH(arom), H(6'), $J = 8,1$ Hz, H(6')/H(5') – orto]; 8,89 [d, 1H, CH(arom), H(2), $J = 4,8$ Hz, H(2)/H(3) – orto].

-RMN (^{13}C , 125 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm): δ 122,62 [C(3)]; 122,79 [C(6')]; 122,75; 122,82]; 124,87 [C(10)]; 125,81 [C(4')]; 125,79; 125,83]; 126,40 [C(5)]; 128,64 [C(8)]; 129,30 [C(6)]; 135,99 [C(7)]; 139,29 [C(5')]; 139,25; 139,32]; 142,09 [C(4)]; 149,19 [C(9)]; 150,93 [C(3')]; 150,91; 150,95]; 152,63 [C(2)]; 152,83 [C(1')].

-RMN (^{15}N , HMBC, DMSO- d_6) δ (ppm): 286,13 [N(1)/N(2')]

-CHN [Exp.(Calc.)](%) : 43,60 (43,53); 2,48 (2,50); 10,63 (10,69).

-Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$, DMSO, 1×10^{-3} mol.L $^{-1}$): 32,8 \pm 0,4.

4.5.1 Espectroscopia de absorção vibracional na região do Infravermelho e espalhamento Raman

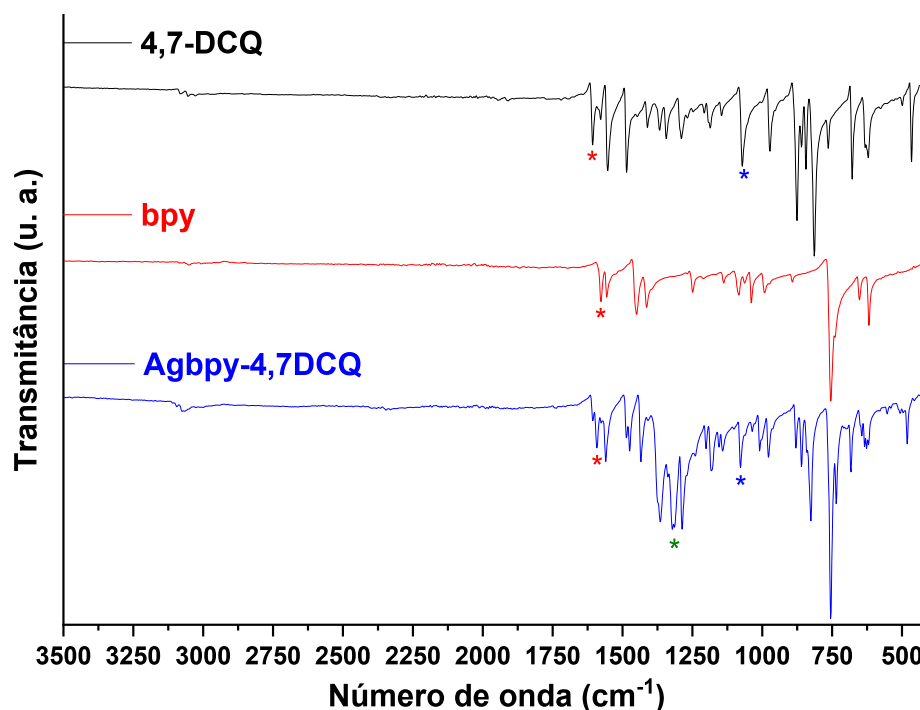
Em comparação aos espectros IV dos ligantes bpy e 4,7-DCQ livres, com o espectro IV do complexo Agbpy-4,7DCQ; Figura 57, é notória a soma de sinais atribuídos aos 4,7-DCQ e bpy, uma vez que houve êxito na complexação dos dois compostos ao centro metálico. A banda atribuída ao estiramento $\nu(\text{CN})$ aromático (*), na região de 1606 a 1560 cm^{-1} , deslocou-se, originando uma sobreposição dos sinais. A modificação no deslocamento da banda atribuída ao grupo quinolínico para o composto Agbpy-4,7DCQ indica a coordenação do ligante ao centro metálico, uma vez que os estiramentos vinculados às ligações contendo nitrogênio deslocarem-se, apontando a ligação do par de elétrons livres ao metal e, por consequência, afetando a força de ligação entre nitrogênio e carbono (KARAAĞAÇ *et al.*, 2016; SILVERSTEIN, WEBSTER, KIEMLE, 2006).

Também se nota a presença da banda referente ao estiramento $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3^-)$ (*) na região de 1318 cm^{-1} atribuída ao íon nitrato (MARY *et al.*, 2008; PODUNAVAC-KUZMANOVIĆ; CVETKOVIĆ; VOJINOVIĆ, 2004).

Por fim, o deslocamento da banda na região de 1072 cm^{-1} a 1078 cm^{-1} atribuído ao estiramento $\nu(\text{C-Cl})$ (*), indica a alteração na distribuição eletrônica no núcleo quinolínico,

derivada da complexação com a Ag(I). A Tabela 26 apresenta os valores absorção e de deslocamentos observados nos espectros IV do complexo Agbpy-4,7DCQ e dos ligantes 4,7-DCQ e bpy.

Figura 57 – Espectro de absorção vibracional na região do Infravermelho do complexo Agbpy-4,7DCQ em comparação aos espectros de absorção vibracional na região do Infravermelho dos ligantes 4,7-dicloroquinolina e 2,2'-bipiridina livres (256 coad.).



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

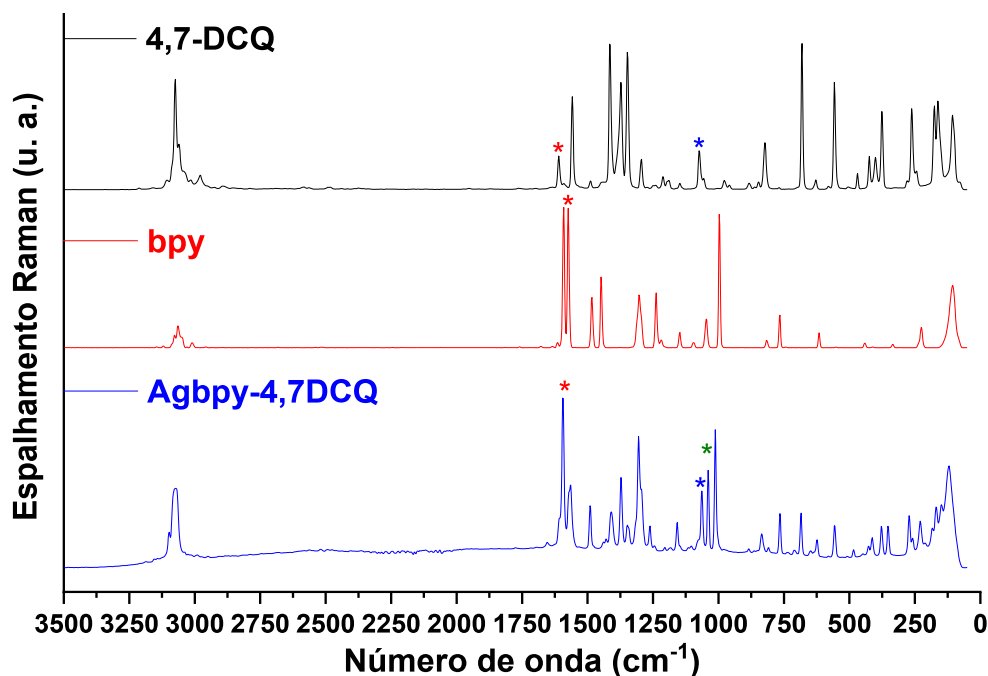
Tabela 26 – Absorção, atribuição e comparação de deslocamentos (cm^{-1}) de bandas na região do Infravermelho observadas para o composto Agbpy-4,7DCQ e seus respectivos ligantes.

Agbpy-4,7DCQ	4,7-DCQ	Δ	bpy	Δ	Vibração
		(cm^{-1})			
1590	1606	-16	-	-	$\nu(\text{CC} + \text{CN})$
1590	-	-	1576	14	$\nu(\text{CC} + \text{CN})$
1322	-	-	-	-	$\nu(\text{NO}_3^-)$
1078	1072	6	-	-	$(\nu\text{CCl} + \delta\text{CH})_{\text{no plano}}$

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Assim como nos espectros na região do Infravermelho, é possível observar nos espectros de espalhamento Raman, Figura 58, deslocamentos das bandas atribuídas aos estiramentos $\nu(\text{CN})$ aromático (*) e $\nu(\text{C-Cl})$ (*), corroborando os resultados apresentados na Figura 57, além do surgimento de bandas intensas na região de 1045 a 1034 cm^{-1} atribuídas ao estiramento $\nu_s(\text{NO}_3^-)$ (*) (AGUIRRE; GUTIÉRREZ; GIRALDO, 2011). A Tabela 27 apresenta os valores de absorção e deslocamentos observados nos espectros Raman do complexo Agbpy-4,7DCQ e dos ligantes 4,7-DCQ e bpy.

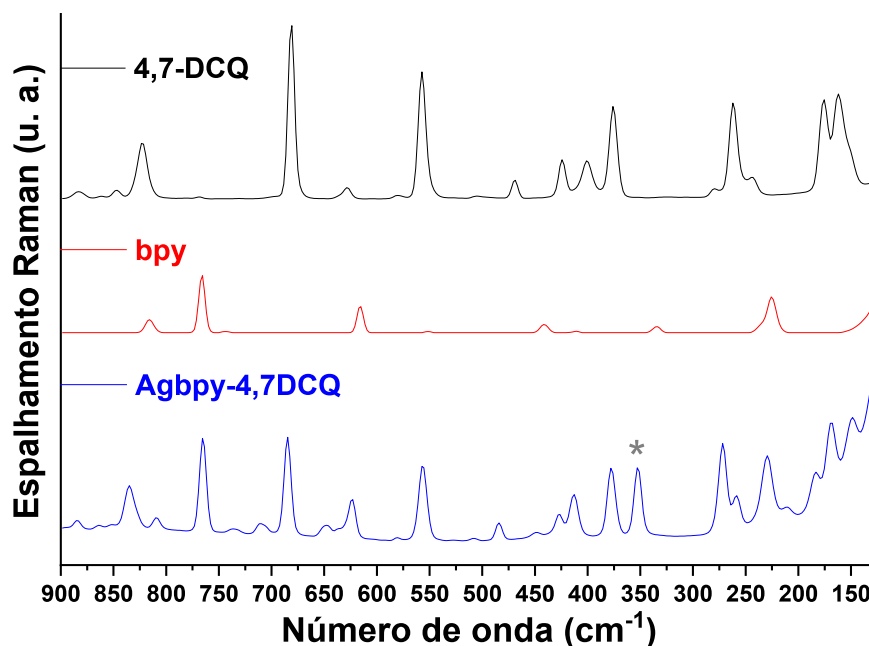
Figura 58 - Espectros Raman do complexo Agbpy-4,7DCQ em comparação aos espectros Raman dos ligantes 4,7-dicloroquinolina e 2,2'-bipiridina livres (1024 coad. 15mW).



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Devido à complexação, observa-se na Figura 59, o surgimento de uma banda em 352 cm^{-1} , atribuídas aos estiramentos $\nu(\text{Ag-N})$ (*) para o complexo Agbpy-4,7DCQ; essas bandas corroboram a coordenação dos ligantes 4,7-dicloroquinolina e 2,2'-bipiridina ao íon prata(I). (ELWELL *et al.*, 2017; YUAN *et al.*, 2005; SHARMA *et al.*, 2019; MORZYK-OCIEPA *et al.*, 2019; SANT'ANA; 2005).

Figura 59 - Espectro Raman do complexo de Agbpy-4,7DCQ em comparação aos espectros Raman dos ligantes 4,7-DCQ e bpy livres (1024 coad. 15mW) de 900 a 100 cm^{-1} .



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Tabela 27 -Absorção, atribuição e comparação de deslocamentos (cm^{-1}) de bandas do espalhamento Raman observadas nos espectros Raman do composto Agbpy-4,7DCQ e seus respectivos ligantes.

Agbpy-4,7DCQ	4,7-DCQ	Δ (cm^{-1})	bpy	Δ	Vibração
1595	1606	-11	-	-	$\nu(\text{CC} + \text{CN})$
1595	-	-	1573	22	$\nu(\text{CC} + \text{CN})$
1039	-	-	-	-	$\nu(\text{NO}_3^-)$
1064	1074	-10	-	-	$(\nu\text{CCl} + \delta\text{CH})_{\text{no plano}}$
352	-	-	-	-	$\nu(\text{Ag-N})_{4,7\text{-DCQ}}$
352	-	-	-	-	$\nu(\text{Ag-N})_{\text{bpy}}$

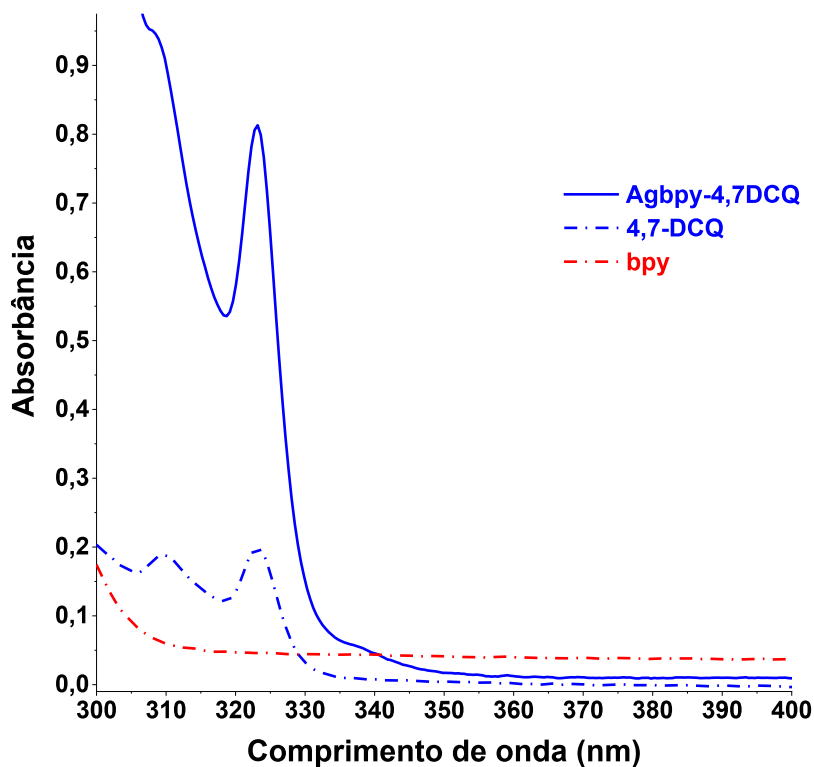
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

4.5.2 Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-VIS

O espectro eletrônico do complexo Agbpy-4,7 bem como o espectro UV-VIS do ligante 4,7-DCQ, Figura 60, apresentam bandas intensas centradas em torno de 307 e 323 nm, atribuídas à transição $\pi-\pi^*$, respectivamente, referentes aos grupos haleto de arila e quinolina, pertencentes ao ligante.

Ao compararmos os espectros UV-VIS complexo-ligante, para o complexo Agbpy-4,7DCQ observamos um aumento significativo na absorvidade molar das bandas em 307 e em 323 nm em relação ao ligante 4,7-DCQ. Foi observado hipercromismo para as transições em 307 nm e em 323 nm além de um deslocamento hipsocrômico apenas para a banda em torno de 307 nm, sendo a coordenação ao íon metálico o fator determinante para essas alterações (ALI *et al.*, 2020; JAMALI; TAVAKOLI; NAZHAD DOLATABADI, 2012).

Figura 60 - Espectro UV-VIS do complexo Agbpy-4,7DCQ ($2,5 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹) em comparação aos espectros UV-VIS do ligante 4,7-dicloroquinolínico ($2,5 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹) e do ligante 2,2'-bipiridina ($2,5 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹) em DMSO.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Vale ressaltar que no intervalo de comprimentos de onda avaliado e solvente escolhido, DMSO, o ligante bpy não apresenta transições eletrônicas. Dessa forma, não é possível realizar a comparação direta entre espectro UV-VIS do complexo Agbpy-4,7DCQ e espectro UV-VIS do ligante bpy.

Dados como, deslocamentos e atribuições das transições eletrônicas no UV-VIS dos compostos Agbpy-4,7DCQ e 4,7-DCQ estão expostos na Tabela 28.

Tabela 28 - Comparação de absorções e atribuições das transições eletrônicas no UV-VIS dos compostos Agbpy-4,7DCQ e 4,7-DCQ. ($2,5 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹) em DMSO.

	Comprimento de onda (nm) (ϵ , M ⁻¹ .cm ⁻¹)	Atribuição
Agbpy-4,7DCQ	307 (34195) / 323 (28466)	($\pi - \pi^*$)
4,7-DCQ	309 (7441) / 323 (7952)	($\pi - \pi^*$)

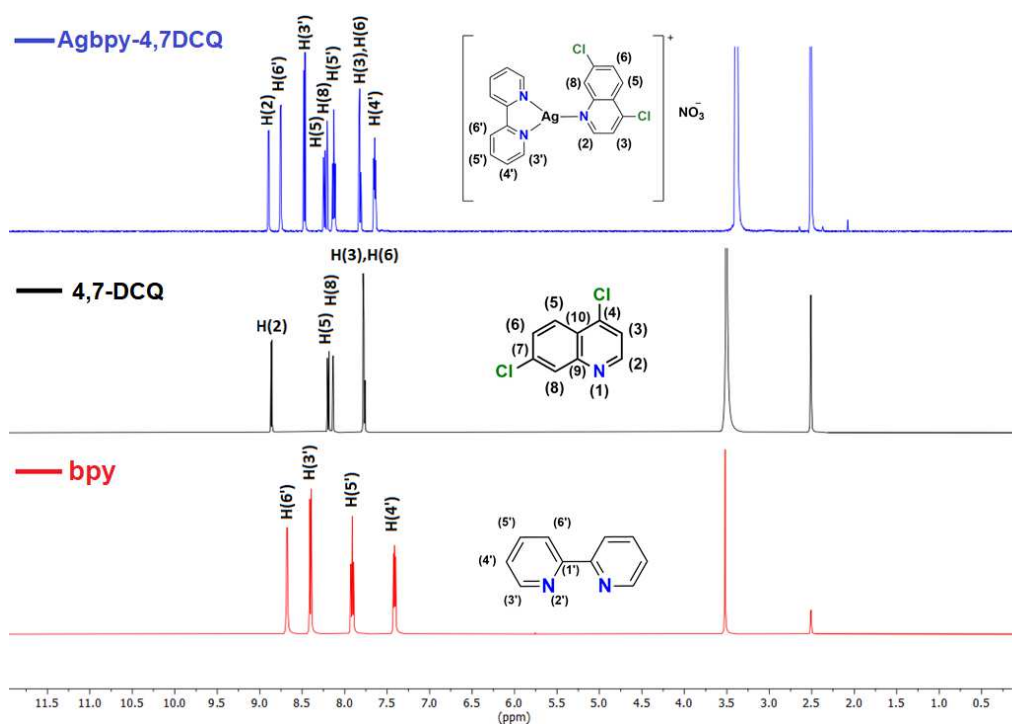
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

4.5.3 RMN de ¹H, ¹³C e correlação HMBC {¹⁵N, ¹H}

Os espectros de RMN de ¹H e ¹³C do complexo, apresentado nas Figuras 61 e 62, foram utilizados para verificar os deslocamentos químicos de cada sinal pós complexação em relação aos ligantes livres.

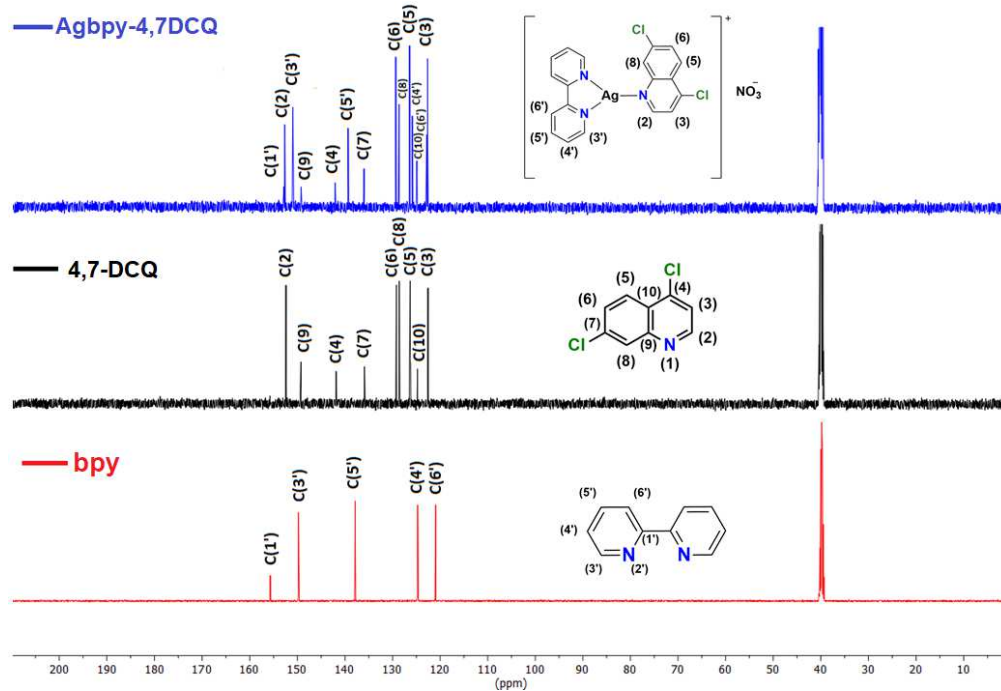
O centro metálico pouco influenciou na distribuição eletrônica no núcleo quinolínico, provocando alterações pouco significativas nos deslocamentos químicos de carbonos/hidrogênios nos espectros de RMN de ¹H e de ¹³C do ligante 4,7-DCQ. Já para o ligante secundário, bpy, é notória a mudança do ambiente químico tanto para os hidrogênios quanto para os carbonos, alterando principalmente os sinais de átomos vicinais ao nitrogênio ou ²J e ³J (AMARAL *et al.*, 2018), devido à influência do centro metálico. A Tabela 29 expõe valores e deslocamentos observados nos espectros de RMN de ¹H e de ¹³C para o complexo e para os ligantes, além da comparação dos valores dos sinais.

Figura 61 - Espectros RMN de ^1H do complexo Agbpy-4,7DCQ comparado aos espectros de RMN de ^1H dos ligantes 4,7-DCQ e bpy (500 MHz, DMSO- d_6).



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

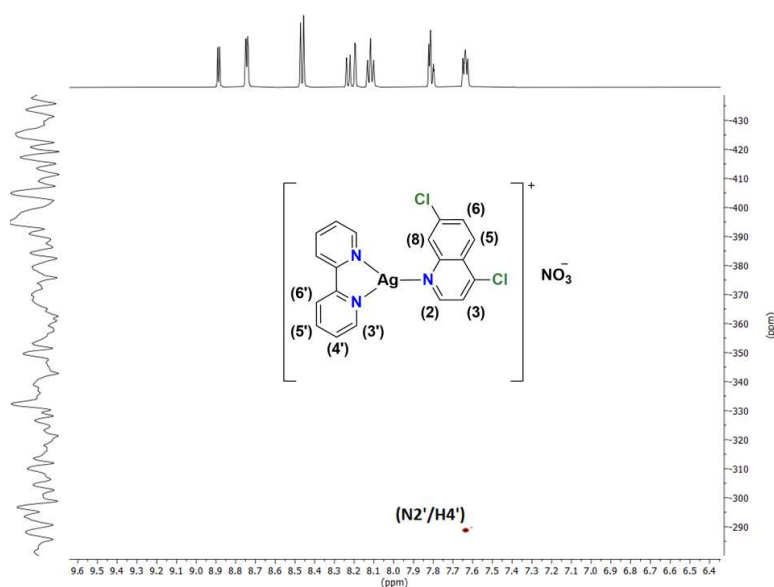
Figura 62 - Espectros RMN de ^{13}C do complexo Agbpy-4,7DCQ comparado aos espectros de RMN de ^{13}C dos ligantes 4,7-DCQ e bpy (125 MHz, DMSO- d_6).



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Ao analisar o mapa de correlação HMBC $\{^{15}\text{N}, ^1\text{H}\}$, Figura 63, seus resultados demonstram deslocamentos químicos para o sinal de ^{15}N , como descritos na Tabela 30, corroborando a coordenação ao centro metálico, uma vez que, os nitrogênios N(1) e N(2') deslocaram-se para maior blindagem, sendo esse resultado coerente com a coordenação do centro metálico. (PEREIRA *et al.*, 2021). Destacamos também a presença de apenas um sinal de correlação, tal resultado sugere um ambiente químico equivalente do ligante 4,7-DCQ e da molécula 2,2'-bipiridina.

Figura 63 - Mapa de correlação HMBC $\{^{15}\text{N}, ^1\text{H}\}$ do complexo Agbpy-4,7DCQ. (DMSO- d_6)



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Tabela 29 - Valores e comparação entre deslocamentos (ppm) relevantes de sinais RMN de ^1H , ^{13}C para Agbpy-4,7DCQ; 4,7-DCQ e bpy.

Agbpy-4,7DCQ	4,7-DCQ	bpy	Δ	Atribuição
7,64	-	7,44	0,20	H(4')
8,12	-	7,94	0,18	H(5')
139,29	-	137,90	1,39	C(5')
150,93	-	149,42	1,51	C(3')

152,83 - 155,33 -2,50 C(1')

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Tabela 30 – Valores e comparação entre deslocamentos (ppm) relevantes de sinais RMN de ^{15}N para Agbpy-4,7DCQ e os ligantes 4,7-DCQ e bpy

	Agbpy-4,7DCQ	4,7-DCQ	bpy	Δ
	$\delta(\text{ppm})$			
N(1)	286,13	308,43	-	-22,30
N(2')	286,13	-	305,07	-18,94

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

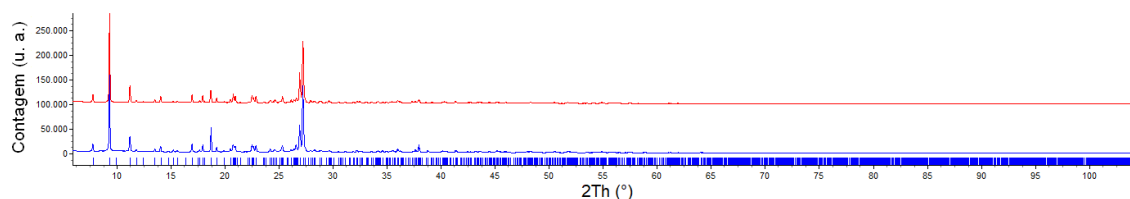
4.5.4 Difração de raios X

A Figura 64 apresenta os Difrátogramas, experimental (azul), calculado (vermelho), e os planos hkl na parte inferior para o complexo Agbpy-4,7DCQ na etapa – *simulated annealing*.

O composto Agbpy-4,7DCQ possui uma unidade assimétrica descrita pelo íon Ag(I), um íon nitrato, uma molécula de 4,7-dicloroquinolina e uma molécula de 2,2'-bipiridina. A estrutura é caracterizada como um complexo discreto, e a geometria que melhor descreve o poliedro gerado pelas ligações entre os ligantes e prata, é trigonal plana distorcida. A unidade assimétrica e cela unitária e estão ilustradas na Figura 65 (a e b).

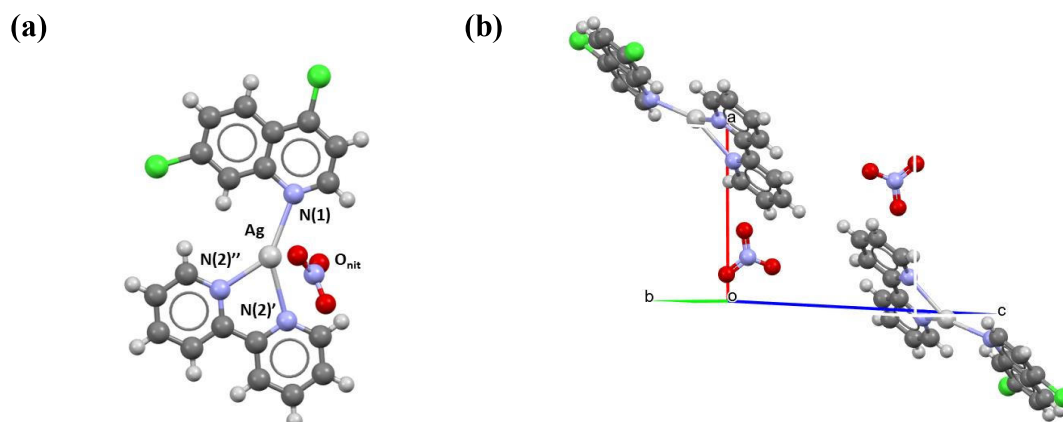
A seguir, encontra-se a Tabela 31, na qual são apresentados os dados cristalográficos do complexo Agbpy-4,7DCQ. A Tabela 32 expõe valores de distância e ângulos de ligação relevantes deste composto de coordenação.

Figura 64 – Difrátogramas, experimental (azul), calculado (vermelho), e planos hkl na parte inferior para o complexo Agbpy-4,7DCQ.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 65 – Representação da unidade assimétrica (a) e cela unitária (b) da estrutura cristalina do composto Agbpy-4,7DCQ.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Tabela 31 - Dados cristalográficos do composto Agbpy-4,7DCQ.

Agbpy-4,7DCQ	
Fórmula empírica	AgC ₁₉ H ₁₃ Cl ₂ N ₄ O ₃
Massa molecular (g.mol⁻¹)	524,107
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
a (Å)	8,43495(5)
b (Å)	10,59973(5)
c (Å)	12,07992(8)
α (°)	107,4352(5)
β (°)	93,9884(4)
γ (°)	108,2808(4)
V (Å³)	962,34(3)
Z	2
d_{calc} (g.cm⁻³)	1,8087(3)
μ (mm⁻¹)	1,698(5)
Número de parâmetros	298
R_{Bragg} / R_{wp}	4,523 / 11,872

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

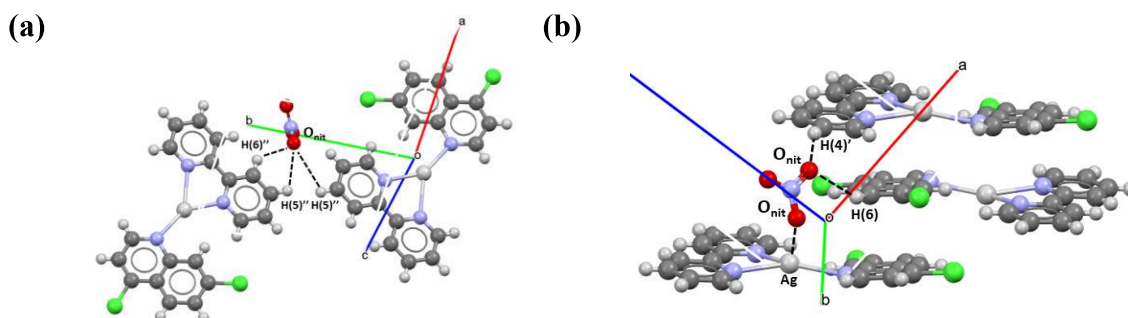
Tabela 32 - Distâncias e ângulos de ligação selecionados do composto Agbpy-4,7DCQ.

Distâncias (Å)		Ângulos (°)	
Ag-N(1)	2,47(2)	N(1)-Ag-N(2)'	142,4(9)
Cu-N(2)'	2,51(3)	N(1)-Ag-N(2)''	143,9(5)
Cu-N(2'')	2,20(9)	N(2)'-Ag-N(2)''	71,2(0)

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

A Figura 66 apresenta as interações que estabilizam a estrutura cristalina supramolecular do composto Agbpy-4,7DCQ. Organizada através de ligações de hidrogênio não usuais entre os oxigênios do íon nitrato, O_{nit}, e o hidrogênio H(6) do ligante 4,7-DCQ com distância de ligação de 2,26(6) Å ao longo do eixo *a*. Também é possível verificar ligações entre O_{nit} e H(4)', 2,41(4) Å ao longo do eixo *a*, H(5)'' e H(6)'' com distâncias de ligação de 2,60(3) Å e 2,19(2) Å, respectivamente, ao longo do eixo *c*. Na estrutura também foram identificadas interações do tipo prata e oxigênio, com 2,87(3) Å, classificada como uma interação forte (FIORI *et al.*, 2017) ao longo do eixo *c*.

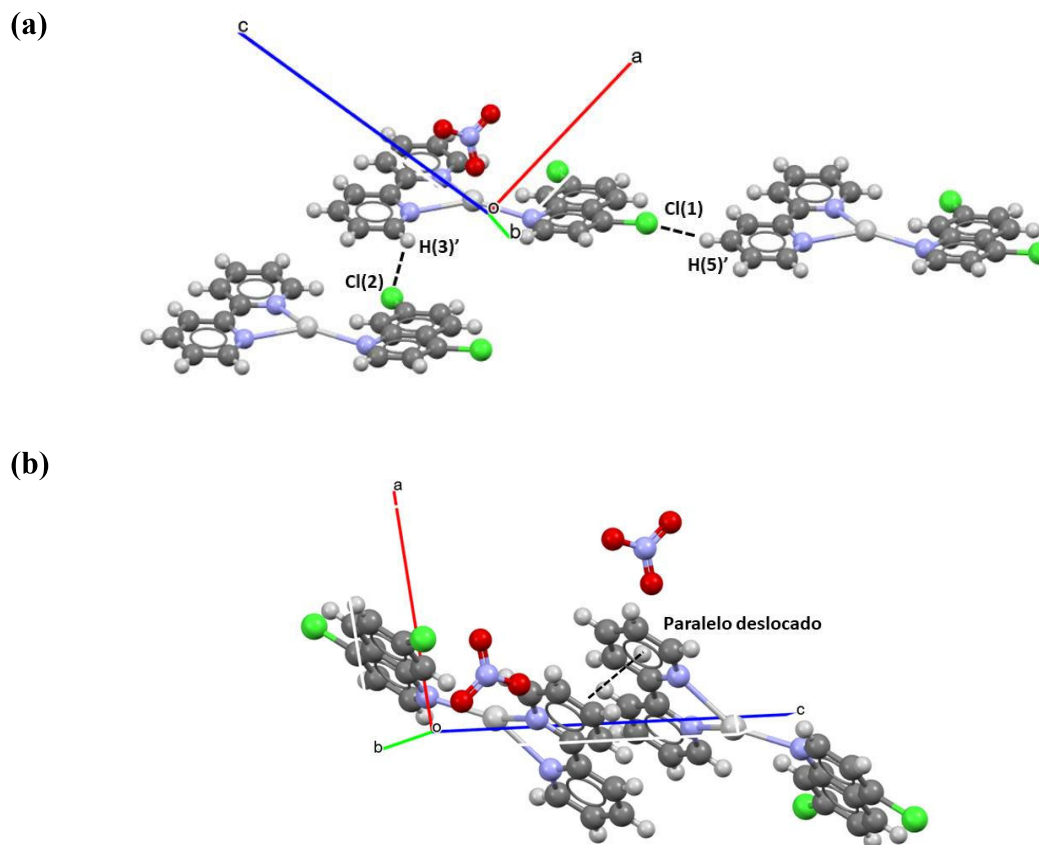
Figura 66 – Representação bidimensional das interações supramoleculares (a) e (b) da estrutura cristalina do complexo Agbpy-4,7DCQ.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Destacamos também, ligações de hidrogênio não usuais entre Cl(1) e H(5)' com distância de ligação de 2,46(3) Å, e Cl(2) e H(3)' com distância de ligação de 2,85(0) Å, expandindo-se ao longo do eixo *c*. Interações do tipo pi, π - π *stacking*, ao longo do eixo *c* e *a*, respectivamente, também contribuem para a estabilização do arranjo cristalino, sendo estas do tipo paralelo deslocado, ao longo do eixo *c*, com 3,44(8) Å entre 2,2'-bipiridinas adjacentes (MARTINEZ; IVERSON, 2012). As interações supramoleculares estão ilustradas na Figura 67.

Figura 67 – Representação bidimensional das interações supramoleculares (a) e (b) da estrutura cristalina do composto Agbpy-4,7DCQ.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

4.5.5 Condutividade molar

Os valores de condutividade molar ao longo do tempo para o complexo indicam a proporção 1:1 ($\text{Ag}^+:\text{NO}_3^-$) (VELHO, 2006). A Tabela 33 apresenta a condutividade do composto Agbpy-4,7DCQ solubilizado em DMSO ao longo do tempo, os resultados indicam que o complexo em DMSO se mantém estável durante o intervalo de 24h, tendo pequenas variações no decorrer das medidas, porém sem modificações significativas para a alteração do número de coordenação do centro metálico.

Tabela 33 – Variação da condutividade ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) em relação ao tempo para o complexo Agbpy-4,7DCQ. ($1,0\times 10^{-3}$ mol.L $^{-1}$, DMSO)

	0h	2h	4h	6h	24h
Agbpy-4,7DCQ	32,8 \pm 0,4	32,56 \pm 0,05	31,95 \pm 0,06	31,3 \pm 0,6	29,8 \pm 0,5

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 68 – Estrutura molecular do complexo AgPPh $_3$ -4,7DCQ (4,7-dicloroquinolina)trifenilfosfinonitratoprata(I)

-**Fórmula molecular:** $[\text{Ag}(\text{C}_9\text{H}_5\text{Cl}_2\text{N})(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P})](\text{NO}_3)$.

-**Massa molar:** 630,21 g.mol $^{-1}$.

-**Características físicas:** Sólido branco.

-**FD:** 187-189 °C

- **Rendimento:** 45%.

-**IV (cm $^{-1}$):** 1562 v(CC + CN); 1488 v(PPh $_3$);

1279 v $_{\text{as}}$ (NO $_3^-$); 1075 (vCCL + δ CH) $_{\text{no plano}}$.

-**Raman (cm $^{-1}$):** 1565 v(CC + CN);

1095 v(PPh); 1031 v $_{\text{s}}$ (NO $_3^-$); 1076 (vCCL + δ CH) $_{\text{no plano}}$,

-**RMN (^1H , 500 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm):** δ 7,50 [m, 12H, CH(arom), PPh $_3$]; 7,80 [dd, 1H, CH(arom), H(6), $J = 2,0\text{Hz}$, H(6)/H(8) – para; $J = 9,0\text{Hz}$, H(6)/H(5) – orto]; 7,81 [d, 1H, CH(arom), H(3), $J = 5,0\text{ Hz}$, H(3)/H(2)]; 8,18 [d, 1H, CH(arom), H(8), $J = 2,1\text{ Hz}$, H(8)/H(6) – para]; 8,23 [d, 1H, CH(arom), H(5), $J = 9,0\text{ Hz}$, H(3)/H(2) -orto]; 8,89 [d, 1H, CH(arom), H(2), $J = 4,8\text{ Hz}$, H(2)/H(3) – orto].

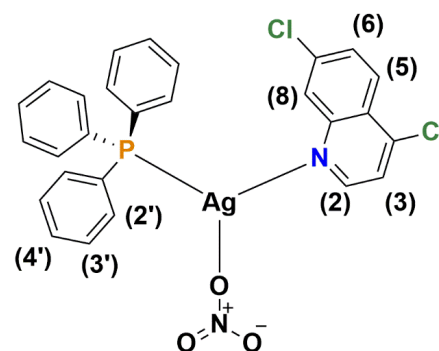
-**RMN (^{13}C , 125 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm):** δ 122,08 [C(3)]; 124,32 [C(10)]; 125,86 [C(5)]; 128,13 [C(8)]; 128,76 [C(6)]; 129,28 [d, 1C, CH(arom), C(3''), $J = 10,0\text{ Hz}$, C(3'')/P - para]; 130,97 [C(4'')]; 131,20 [d, 1C, CH(arom), C(1''), $J = 32,0\text{ Hz}$, C(1'')/P]; 133,42 [d, 1C, CH(arom), C(2''), $J = 16,9\text{ Hz}$, C(2'')/P -orto]; 135,42 [C(7)]; 141,41 [C(4)]; 148,75 [C(9)] ; 152,00 [C(2)].

-**RMN (^{15}N , HMBC, DMSO- d_6) δ (ppm):** 303,22 [N(1)]

-**RMN (^{31}P , 202 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm):** 11,19 [P; $^1J = 404,5\text{ Hz}$; $^{31}\text{P}/^{107-109}\text{Ag}$]

-**CHN [Exp.(Calc.)](%) :** 51,89 (51,46); 3,20 (3,20); 4,80 (4,45).

-**Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$, DMSO, 1×10^{-3} mol.L $^{-1}$):** 22,6 \pm 0,3.

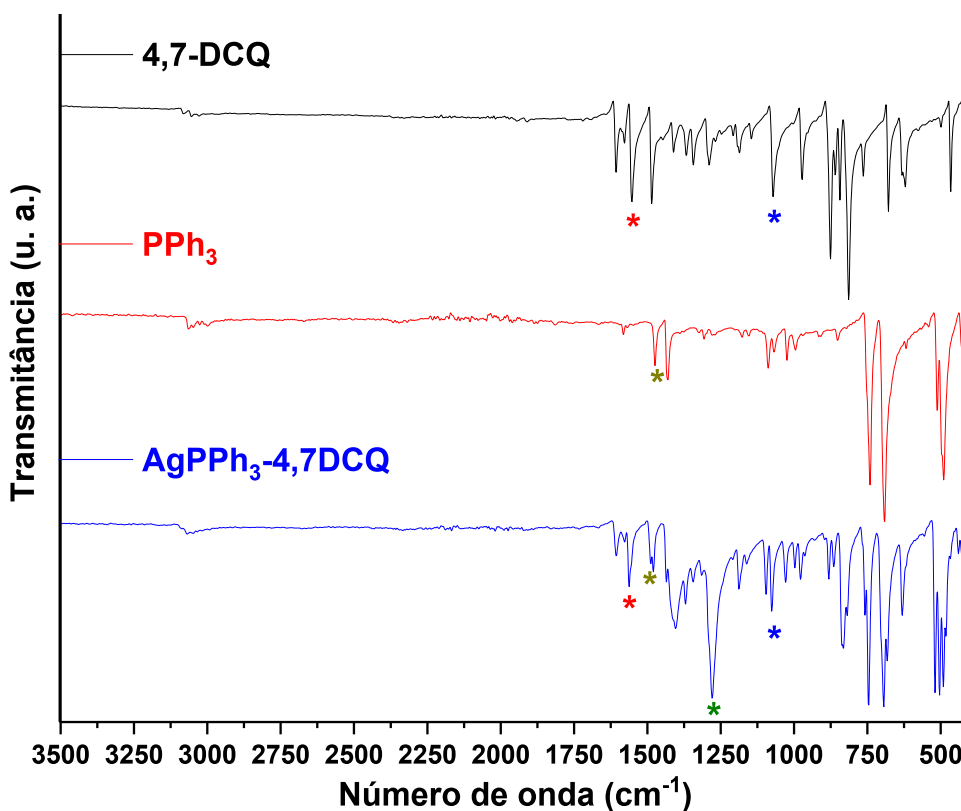


Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

4.5.6 Espectroscopia de absorção vibracional na região do Infravermelho e espalhamento Raman

Em comparação aos espectros dos ligantes livres, com o espectro IV do complexo $\text{AgPPh}_3\text{-4,7DCQ}$; Figura 69, é possível observar absorções presentes nos espectros IV ligantes 4,7-DCQ e PPh_3 também presentes no espectro IV do complexo $\text{AgPPh}_3\text{-4,7DCQ}$, uma vez que houve êxito na complexação dos dois compostos ao centro metálico.

Figura 69 – Espectro de absorção vibracional na região do Infravermelho do complexo $\text{AgPPh}_3\text{-4,7DCQ}$ em comparação aos espectros IV dos ligantes 4,7-dicloroquinolina e trifenilfosfina livres (256 coad.).



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

A banda atribuída ao estiramento $\nu(\text{CN})$ aromático (*), na região de 1606 a 1560 cm^{-1} , deslocou-se, promovendo uma sobreposição de sinais. A modificação no deslocamento da banda atribuída ao grupo quinolínico para o composto $\text{AgPPh}_3\text{-4,7DCQ}$ indica a coordenação do ligante ao centro metálico, uma vez que os estiramentos vinculados às ligações contendo nitrogênio deslocarem-se, apontando a ligação do par de elétrons livres ao metal e, por

consequência, afetando a força de ligação entre nitrogênio e carbono (KARAAĞAÇ *et al.*, 2016; SILVERSTEIN, WEBSTER, KIEMLE, 2006). Já a coordenação do ligante PPh₃ é corroborado pela variação do estiramento $\nu(\text{PPh}_3)$ (*) na região de 1480-1450 cm⁻¹ (BARREIRO *et al.*, 2007).

Também se nota a presença da banda referente ao estiramento $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3^-)$ (*) na região de 1279 cm⁻¹ atribuída ao íon nitrato (MARY *et al.*, 2008; PODUNAVAC-KUZMANOVIĆ; CVETKOVIĆ; VOJINOVIĆ, 2004). Por fim, o deslocamento da banda na região de 1072 cm⁻¹ para 1075 cm⁻¹ atribuído ao estiramento $\nu(\text{C-Cl})$ (*), indica a alteração na distribuição eletrônica no núcleo quinolínico, derivada da complexação com a Ag(I). A Tabela 34 apresenta os valores de absorção e deslocamentos do complexo AgPPh₃-4,7DCQ e dos ligantes 4,7-DCQ e PPh₃.

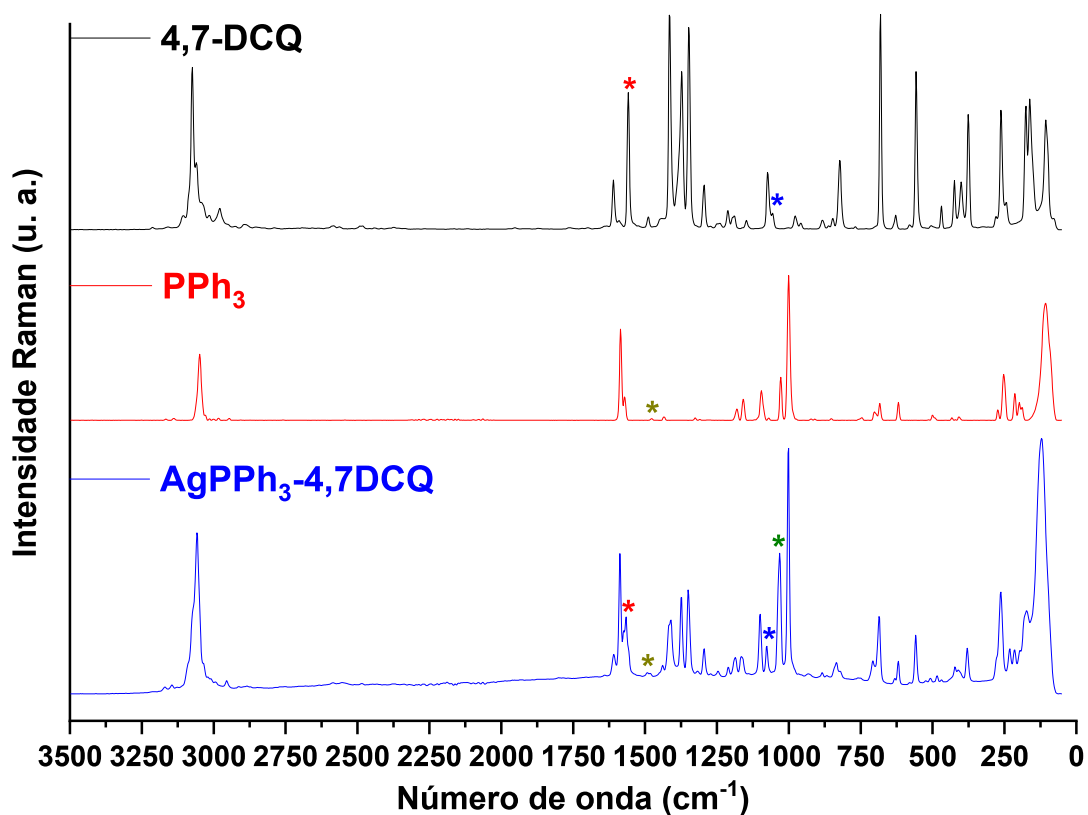
Tabela 34 – Valores de absorção, atribuição e comparação de deslocamentos (cm⁻¹) observados nos espectros IV de bandas do AgPPh₃-4,7DCQ e de seus respectivos ligantes.

AgPPh ₃ -4,7DCQ	4,7-DCQ	Δ	PPh ₃	Δ	Vibração
(cm ⁻¹)					
1562	1552	10	-	-	$\nu(\text{CC} + \text{CN})$
1488	-	-	1473	15	$\nu(\text{PPh}_3)$
1279	-	-	-	-	$\nu(\text{NO}_3^-)$
1075	1072	3	-	-	$(\nu\text{CCl} + \delta\text{CH})_{\text{no plano}}$

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Assim como nos espectros na região do Infravermelho, é possível observar nos espectros de espalhamento Raman, Figura 70, deslocamentos das bandas atribuídas aos estiramentos $\nu(\text{CN})$ aromático (*), $\nu(\text{PPh}_3)$ (*) e $\nu(\text{C-Cl})$ (*), corroborando os resultados apresentados na Figura 69, além do surgimento de uma banda intensa na região de 1045 a 1034 cm⁻¹ atribuída ao estiramento $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_3^-)$ (*) (AGUIRRE; GUTIÉRREZ; GIRALDO, 2011). A Tabela 35 apresenta os valores de espalhamento e deslocamentos do complexo AgPPh₃-4,7DCQ e dos ligantes 4,7-DCQ e PPh₃.

Figura 70 - Espectros Raman do complexo $\text{AgPPh}_3\text{-4,7DCQ}$ em comparação aos espectros Raman do ligantes 4,7-dicloroquinolina e trifenilfosfina livres (1024 coad., 15mW).



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Tabela 35 -Valores de espalhamento, atribuição e comparação de deslocamentos (cm^{-1}) de bandas do espalhamento Raman do composto $\text{AgPPh}_3\text{-4,7DCQ}$ e seus respectivos ligantes.

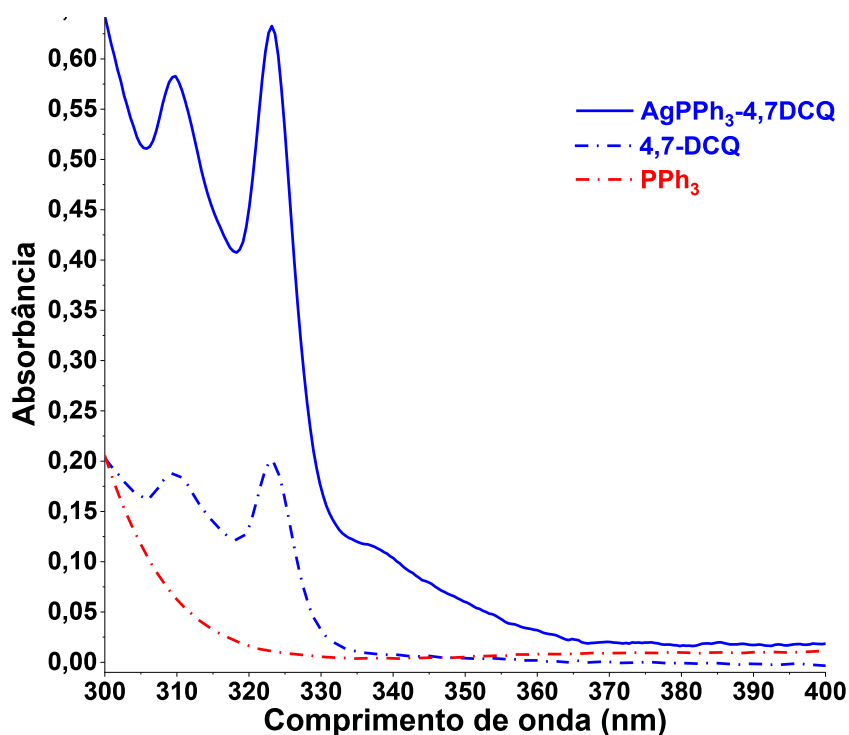
$\text{AgPPh}_3\text{-4,7DCQ}$	4,7-DCQ	Δ (cm^{-1})	PPh_3	Δ	Vibração
1565	1558	7	-	-	$\nu(\text{CC} + \text{CN})$
1494	-	-	1477	17	$\nu(\text{PPh}_3)$
1031	-	-	-	-	$\nu(\text{NO}_3^-)$
1076	1074	2	-	-	$(\nu\text{CCl} + \delta\text{CH})_{\text{no plano}}$

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

4.5.7 Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-VIS

O espectro eletrônico do complexo $\text{AgPPh}_3\text{-4,7DCQ}$ em comparação aos espectros eletrônicos dos ligantes 4,7-DCQ e PPh_3 , Figura 71, apresenta bandas intensas em torno de 309 e em 323 nm, atribuídas à transição $\pi\text{-}\pi^*$, referentes aos grupos haleto de arila e quinolina, pertencentes ao ligante 4,7-DCQ.

Figura 71 - Espectros UV-VIS do complexo $\text{AgPPh}_3\text{-4,7DCQ}$ ($2,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) em comparação aos espectros UV-VIS da 4,7-dicloroquinolina ($2,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) e da trifenilfosfina ($2,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) em DMSO.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Ao compararmos os espectros complexo-ligantes, para o complexo $\text{AgPPh}_3\text{-4,7DCQ}$ observamos um aumento significativo na absorvidade molar, hipercromismo, das bandas em 309 e em 323 nm em relação ao ligante 4,7-DCQ, sendo a coordenação ao íon metálico um fator determinante para essas alterações (ALI *et al.*, 2020; JAMALI; TAVAKOLI; NAZHAD DOLATABADI, 2012).

Vale ressaltar, a presença de uma banda centrada em 337 nm com absorvidade molar característica de uma transição do tipo Transferência de Carga Metal-Ligante, TCML, uma vez

que o ligante trifenilfosfina é do tipo π receptor e o íon Ag(I) é rico em elétrons, corroborando a coordenação da PPh₃ ao centro metálico (BARANOVA *et al.*, 2020). Dados como, deslocamentos e atribuições das transições eletrônicas no UV-VIS dos compostos AgPPh₃-4,7DCQ; 4,7-DCQ e PPh₃ estão expostos na Tabela 36.

Tabela 36 – Valores de absorbância, comparação de deslocamentos e atribuições das transições eletrônicas no UV-VIS dos compostos AgPPh₃-4,7DCQ; 4,7-DCQ e PPh₃ ($2,5 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹) em DMSO.

	Comprimento de onda (nm) (ϵ , M ⁻¹ .cm ⁻¹)	Atribuição
AgPPh ₃ -4,7DCQ	309 (19516) / 323 (17491)	(π - π^*)
AgPPh ₃ -4,7DCQ	337 (4038)	(TCML)
4,7-DCQ	309 (7441) / 323 (7952)	(π - π^*)
PPh ₃	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

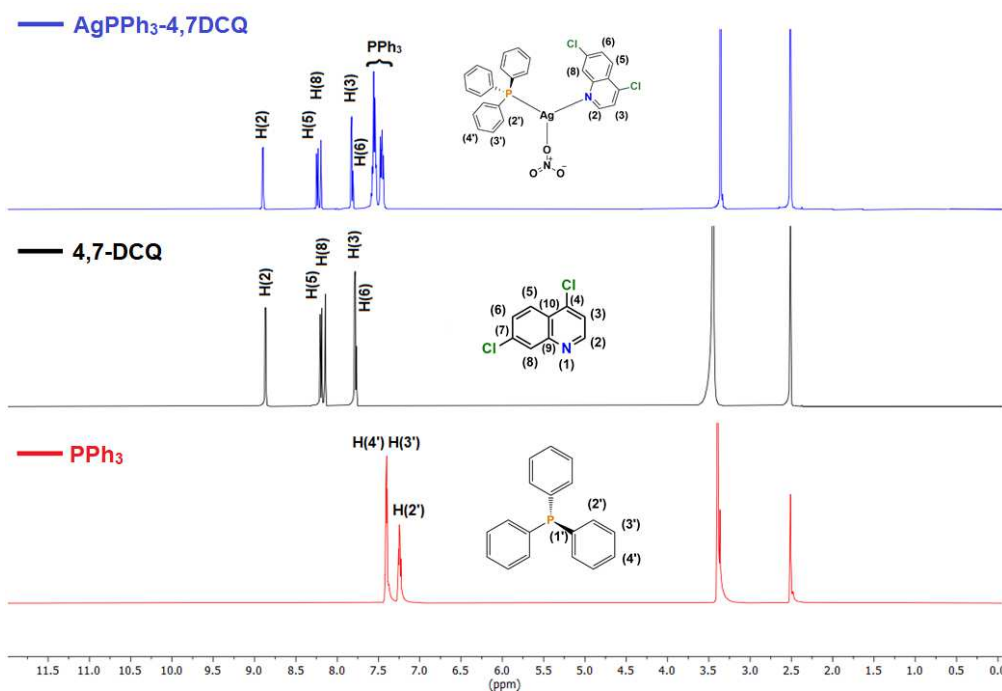
4.5.8 RMN de ¹H, ¹³C, ³¹P {¹H} e correlação HMBC {¹⁵N, ¹H}

Os espectros de RMN de ¹H e ¹³C do complexo AgPPh₃-4,7DCQ, apresentados nas Figuras 72 e 73, respectivamente, foram utilizados para verificar os deslocamentos químicos de cada sinal pós complexação em relação aos ligantes livres.

O centro metálico pouco influenciou na distribuição eletrônica no núcleo quinolínico, promovendo alterações pouco significativas nos deslocamentos químicos de carbonos/hidrogênios observados nos espectros de RMN de ¹H e ¹³C do ligante 4,7-DCQ. Já para o ligante secundário, PPh₃, é notória a mudança do ambiente químico tanto para os hidrogênios quanto para os carbonos, alterando principalmente os deslocamentos de átomos vicinais ao fósforo ou ²J e ⁴J (AMARAL *et al.*, 2018), devido à influência do centro metálico. A Tabela 37 expõe valores de atribuição e deslocamentos para complexo e ligante PPh₃, além de sua comparação.

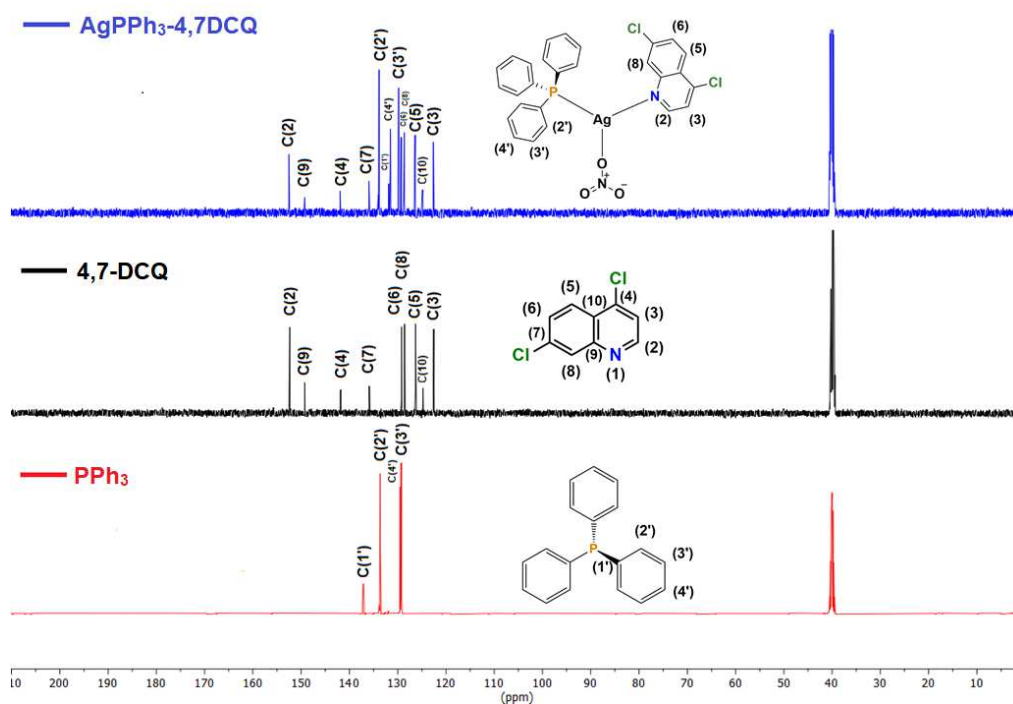
Ao analisar o mapa de correlação HMBC {¹⁵N, ¹H} do complexo AgPPh₃-4,7DCQ, Figura 74, seus resultados demonstram deslocamentos químicos para o sinal de ¹⁵N, vide Tabela 38, corroborando a coordenação ao centro metálico, uma vez que, o nitrogênio N(1) deslocou-se para maior blindagem, sendo esse resultado coerente com a coordenação do nitrogênio ao centro metálico. (PEREIRA *et al.*, 2021).

Figura 72 – Espectros de RMN de ^1H do complexo $\text{AgPPh}_3\text{-4,7DCQ}$ comparado aos espectros de RMN de ^1H dos ligantes 4,7-DCQ e PPh_3 (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$).



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 73 - Espectros de RMN de ^{13}C do complexo $\text{AgPPh}_3\text{-4,7DCQ}$ comparado aos espectros de RMN de ^{13}C dos ligantes 4,7-DCQ e PPh_3 (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$).



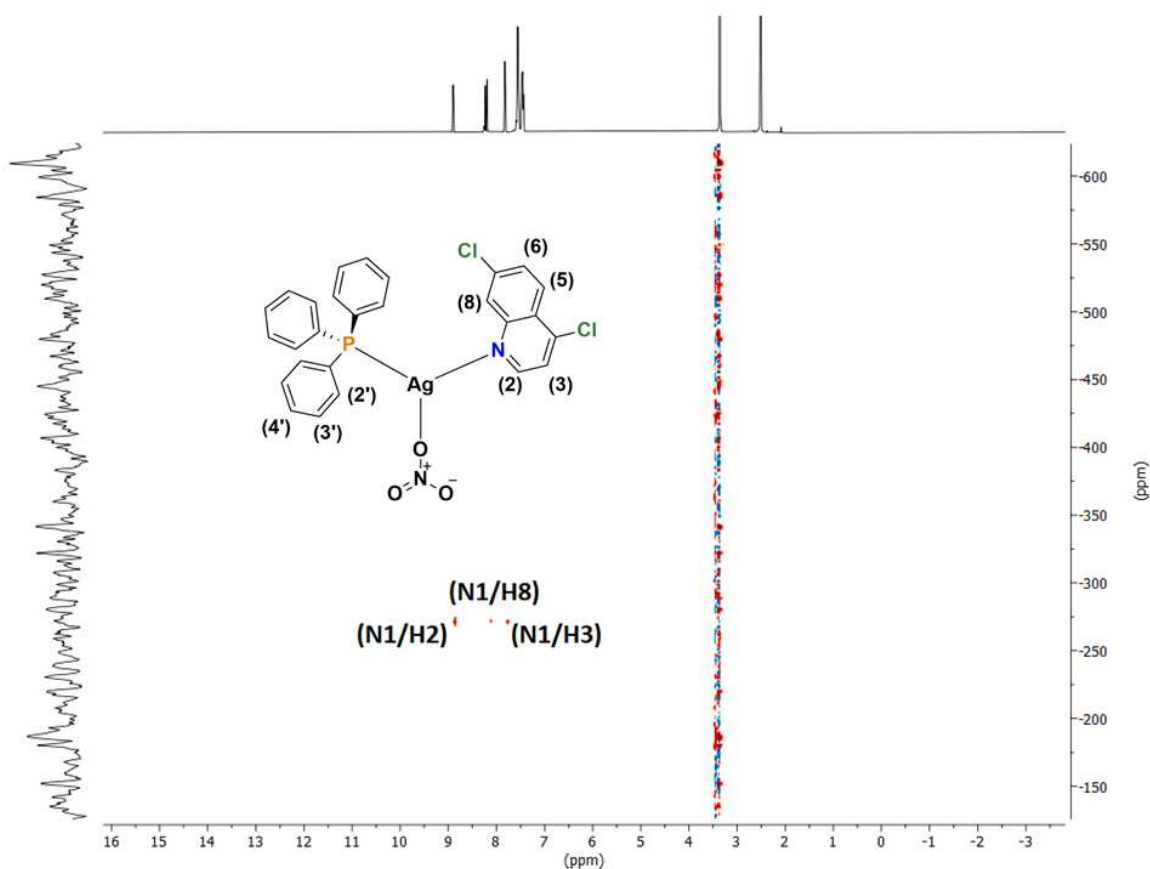
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Tabela 37 – Valores, atribuição e comparação entre deslocamentos (ppm) relevantes de sinais RMN de ^1H , ^{13}C presentes nos espectros do complexo $\text{AgPPh}_3\text{-4,7DCQ}$ e ligante PPh_3 .

$\text{AgPPh}_3\text{-4,7DCQ}$	PPh_3	Δ	Atribuição
7,45 – 7,55	7,23 -7,39	-	$\{^1\text{H}\}\text{PPh}_3$
130,97	129,00	1,97	$\text{C}(4')$
131,20	133,26	-2,06	$\text{C}(1')$
133,42	149,42	-16,00	$\text{C}(2')$

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 74 - Mapa de correlação HMBC $\{^{15}\text{N}, ^1\text{H}\}$ do complexo $\text{AgPPh}_3\text{-4,7DCQ}$. ($\text{DMSO-}d_6$)



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

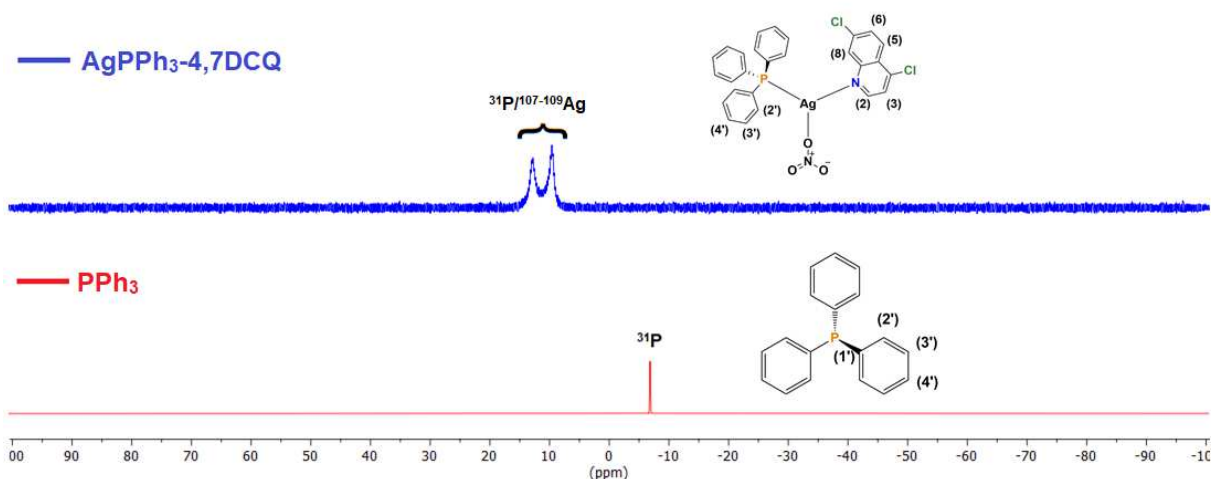
Tabela 38 - Comparação entre valores de deslocamento (ppm) relevantes de sinais RMN de ^{15}N para $\text{AgPPh}_3\text{-4,7DCQ}$ e o ligante 4,7-DCQ.

$\delta(\text{ppm})$	$\text{AgPPh}_3\text{-4,7DCQ}$	4,7-DCQ	Δ
$\text{N}(1)$	303,22	308,43	-5,21

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Por fim, o espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, Figura 75, apresenta significativa diferença entre a fosfina livre e coordenada, evidenciando a influência da prata(I). Tendo o deslocamento do seu sinal para uma região com menor blindagem no espectro, já que o ligante PPh_3 atua como um ligante do tipo doador σ e receptor π com maior contribuição σ -doador. Outro fator que confirma a coordenação da trifenilfosfina ao centro metálico é o acoplamento 1J do tipo $^{31}\text{P}/^{107-109}\text{Ag}$ desdobrando o sinal de singlete para um duplete (DAMMAK *et al.*, 2020). A comparação entre deslocamentos do ligante livre e coordenação está exposta na Tabela 39.

Figura 75 - Espectros RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $\text{AgPPh}_3\text{-4,7DCQ}$ comparado ao espectro de RMN de ^{31}P do ligante PPh_3 . (202 MHz, $\text{DMSO-}d_6$)



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Tabela 39 – Valores, atribuição e comparação entre deslocamentos (ppm) relevantes de sinais RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para $\text{AgPPh}_3\text{-4,7DCQ}$ e o ligante PPh_3 .

$\delta(\text{ppm})$	$\text{AgPPh}_3\text{-4,7DCQ}$	PPh_3	Δ
P	11,19	-6,76	17,95

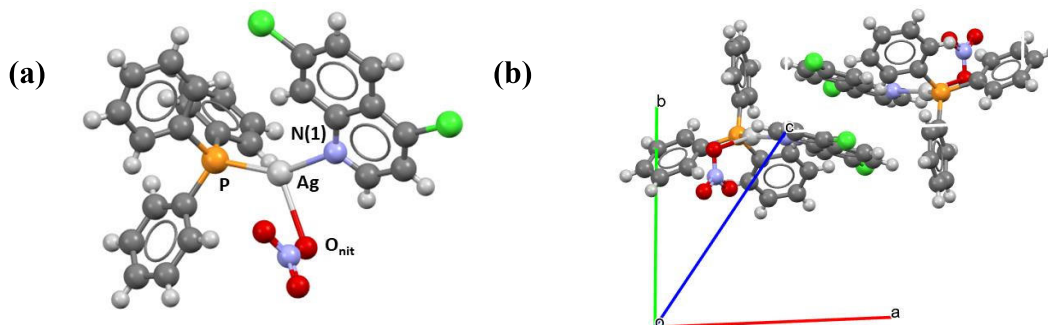
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

4.5.9 Difração de raios X

O composto $\text{AgPPh}_3\text{-4,7DCQ}$ cristaliza-se em um sistema triclinico e grupo espacial P-1. O monocristal incolor foi analisado via difração de raios X por monocristal. A seguir, encontra-se a Figura 76 e Tabela 40, na qual são apresentados sua representação da unidade

assimétrica (a), cela unitária (b) e os dados cristalográficos e estatísticos de refinamento do composto de coordenação, respectivamente.

Figura 76 – Representação da unidade assimétrica (a) e cela unitária (b) da estrutura cristalina do composto $\text{AgPPh}_3\text{-4,7DCQ}$.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Tabela 40 - Dados cristalográficos do composto $\text{AgPPh}_3\text{-4,7DCQ}$.

$\text{AgPPh}_3\text{-4,7DCQ}$	
Fórmula empírica	$\text{AgC}_{27}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$
Massa molecular ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	630,21
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
a (Å)	11,2510(4)
b (Å)	11,7570(4)
c (Å)	12,7017(5)
α (°)	70,540(3)
β (°)	70,288(4)
γ (°)	79,603(3)
V (Å³)	1486,95(10)
Z	2
d_{calc} ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1,40(8)
μ (mm^{-1})	7,83(6)
Número de parâmetros	325
R1/wR2/GOF	0,1009/0,2752/1,154

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

O composto possui uma unidade assimétrica descrita pelo íon Ag(I) , um íon nitrato, uma molécula de 4,7-dicloroquinolina e uma molécula de trifenilfosfina. A estrutura é caracterizada

como um complexo discreto, apresentando centro metálico com geometria caracterizada como trigonal plana distorcida. A Tabela 41 expõe valores de distâncias e ângulos de ligação relevantes deste composto.

Tabela 41 - Distâncias e ângulos de ligação selecionados do composto AgPPh₃-4,7DCQ.

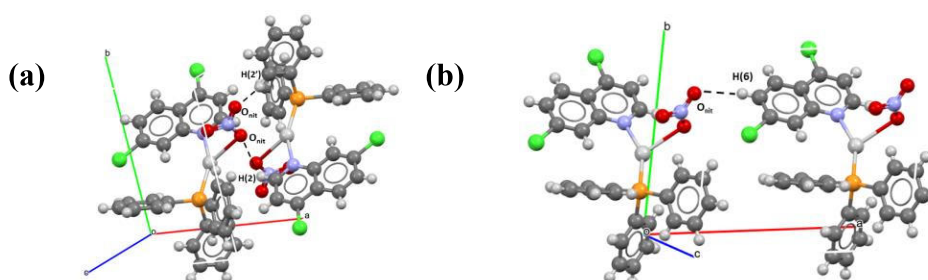
Distâncias (Å)		Ângulos (°)	
Ag-N(1)	2,26(7)	N(1)-Ag-P	151,0(7)
Ag-P	2,38(3)	N(1)-Ag-O _{nit}	86,7(4)
Ag-O _{nit}	2,59(7)	P-Ag-O _{nit}	121,3(9)

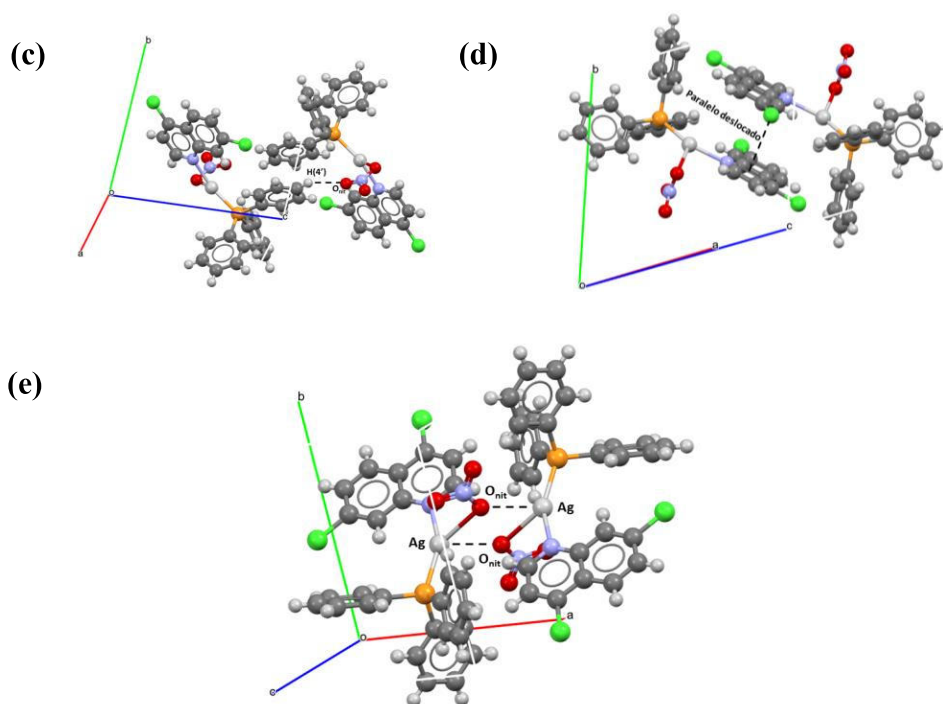
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

A Figura 77 apresenta as interações que estabilizam a estrutura supramolecular do composto AgPPh₃-4,7DCQ. Organizada através de ligações de hidrogênio não usuais entre os oxigênios do íon nitrato, O_{nit}, e o hidrogênios quinolínicos H(2) e H(6) com mesma distância de ligação de 2,60(0) Å ao longo do eixo *a*, respectivamente, também é possível verificar ligações entre O_{nit} e hidrogênios fosfínicos H(2') e H(4') com distâncias de ligação de 2,62(2) Å e 2,45(4) Å, respectivamente, ao longo do eixo *a*.

Destacamos também, interações do tipo *pi*, π - π , entre haletos (Cl) e anéis aromáticos (4,7-dicloroquinolina), ao longo do eixo *b*, que também contribuem para a estabilização do arranjo cristalino, sendo estas do tipo paralelo deslocado, com 3,83(7) Å (MARTINEZ; IVERSON, 2012). Na estrutura AgPPh₃-4,7DCQ também foram identificadas interações do tipo prata e oxigênio, com 2,85(8) Å, classificada como interação forte (FIORI *et al.*, 2017) ao longo do eixo *a*.

Figura 77 – Representação bidimensional das interações supramoleculares (a), (b), (c), (d) e (e) da estrutura cristalina do composto de coordenação AgPPh₃-4,7DCQ.





Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

4.5.10 Condutividade molar

Os valores de condutividade molar ao longo do tempo para o complexo $\text{AgPPh}_3\text{-4,7DCQ}$ indicam a proporção 1:1 ($\text{Ag}^+:\text{NO}_3^-$) (VELHO, 2006), corroborando a estrutura molecular determinada.

A Tabela 42 apresenta a condutibilidade do complexo $\text{AgPPh}_3\text{-4,7DCQ}$ solubilizado em DMSO ao longo do tempo, os resultados indicam que o complexo em DMSO se mantém estável durante o intervalo de 24h, tendo pequenas variações no decorrer das medidas, porém sem modificações significativas para a alteração do número de coordenação do centro metálico.

Tabela 42 – Variação da condutividade ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) em relação ao tempo para o complexo $\text{AgPPh}_3\text{-4,7DCQ}$. ($1,0\times 10^{-3}$ mol.L $^{-1}$, DMSO)

	0h	2h	4h	6h	24h
AgPPh₃-4,7DCQ	22,6±0,3	21,64±0,02	23,20±0,02	23,43±0,06	21,7±0,1

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

4.6 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS DE Ag(I) COM LIGANTES 7-CLORO-4-AMINOQUINOLÍNICOS

Abaixo são apresentados os resultados referentes à caracterização dos complexos de Ag(I) com ligantes 7-cloro-4-aminoquinolínicos, Figuras 78, 79, 80 e 81, bem como suas comparações aos dados espectroscópicos dos ligantes 7-cloro-4-aminoquinolínicos livres.

Figura 78 - Estrutura molecular do polímero catena-poli{(nitrato-O)-prata(I)- μ -[N^1 -(7-cloroquinolin-4-il)etano-1,2-diamino- N^3]} (Ag-4,7ACQ1,2)

-**Fórmula molecular:** $\{[Ag(C_{11}H_{12}ClN_3)]NO_3\}_n$.

-**Massa molar:** 391,56 g.mol⁻¹ (monômero).

-**Características físicas:** Sólido pardo.

-**FF:** 229-231 °C.

- **Rendimento:** 45%.

-**IV (cm⁻¹):** 3303 $\nu(NH_2)_{sim.}$; 3267 $\nu(R_2NH)$;

1590 $\nu(CC + CN)$; 1305 $\nu_{as}(NO_3^-)$;

1258 $\nu(R_2NH)$; 1064 ($\nu CCl + \delta CH$)_{no plano};

1034 $\nu_s(NO_3^-)$.

-**Raman (cm⁻¹):** 3268 $\nu(R_2NH)$.; 1589 $\nu(CC + CN)$; 1263 $\nu(R_2NH)$; 1068 ($\nu CCl + \delta CH$)_{no plano};

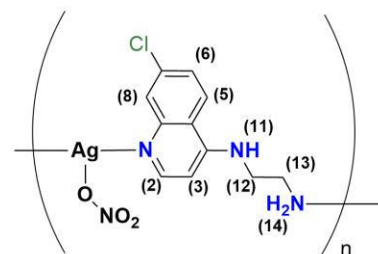
1037 $\nu_s(NO_3^-)$; 526 $\nu(Ag-O)$; 308 $\nu(Ag-N)$.

-**RMN (¹H, 500 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm):** δ 8,15 [d, 1H, ³*J* = 5,9 Hz, H(2)]; 8,12 [d, 1H, ³*J* = 9,0 Hz, H(5)]; 7,66 [s, 1H, H(11)]; 7,59 [d, 1H, ³*J* = 1,8 Hz, H(8)]; 7,30 [dd, 1H, ³*J* = 8,9 Hz e ⁴*J* = 1,9 Hz, H(6)]; 6,51 [d, 1H, ³*J* = 6,1 Hz, H(3)]; 3,90 [s, 2H, H(14)]; 3,46 [m, 2H, H(12)]; 3,07 [d, 2H, ³*J* = 5,1 Hz, H(13)].

-**RMN (¹³C, 125 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm):** δ 153,76 [C(2)]; 151,73 [C(4)]; 147,05 [C(9)]; 134,46 [C(7)]; 127,07 [C(8)]; 124,60 [C(6)]; 123,98 [C(5)]; 116,94 [C(10)]; 98,91 [C(3)]; 44,60 [C(12)]; 41,42 [C(13)].

-**CHN [Exp.(Calc.)](%) :** 33,71 (33,74); 3,23 (3,09); 14,00 (14,31).

-**Condutividade (μ S/cm, DMSO, 1×10^{-3} mol.L⁻¹):** 28,0 \pm 0,9.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 79 - Estrutura molecular do dímero Di- μ -[N^1 -(7-cloroquinolin-4-il)propano-1,3-diamino]- $1\kappa^1N^1$, $1\kappa^1N^3$, $1\kappa^1N^{1'}$, $1\kappa^1N^{3'}$ - (dinitrato-O)-diprata(I) (Ag-4,7ACQ1,3)

-**Fórmula molecular:** $[Ag_2(NO_3)_2(C_{12}H_{14}ClN_3)_2]$.

-**Massa molar:** 811,172 g.mol⁻¹.

-**Características físicas:** Sólido pardo.

-**FF:** 224 - 226 °C.

- **Rendimento:** 43%.

-**IV (cm⁻¹):** 3310 $\nu(NH_2)_{\text{assim}}$; 3254 $\nu(R_2NH)$;

1578 $\nu(CC + CN)$; 1338 $\nu_{\text{as}}(NO_3^-)$;

1252 $\nu(R_2NH)$; 1075 ($\nu CCl + \delta CH$)_{no plano}; 1053 $\nu_s(NO_3^-)$.

-**Raman (cm⁻¹):** 3313 $\nu(NH_2)_{\text{assim}}$; 3259 $\nu(R_2NH)$; 1585 $\nu(CC + CN)$; 1257 $\nu(R_2NH)$; 1081 ($\nu CCl + \delta CH$)_{no plano}; 1043 $\nu_s(NO_3^-)$; 526 $\nu(Ag-O)$; 308 $\nu(Ag-N)$.

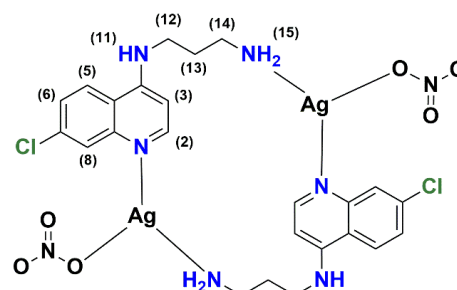
-**RMN (¹H, 500 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm):** δ 8,17 [d, 1H, ³*J* = 9,0 Hz, H(5)]; 8,08 [d, 1H, ³*J* = 6,0 Hz, H(2)]; 7,96 [s, 1H, H(11)]; 7,64 [d, 1H, ³*J* = 2,1 Hz, H(8)]; 7,42 [dd, 1H, ³*J* = 9,0 Hz e ⁴*J* = 2,1 Hz, H(6)]; 6,53 [d, 1H, ³*J* = 6,2 Hz, H(3)]; 3,94 [s, 2H, H(15)]; 3,47 [t, 2H, ³*J* = 6,0 Hz, H(12)]; 2,92 [t, 2H, ³*J* = 6,5 Hz, H(14)]; 1,97 [q, 2H, ³*J* = 6,5 Hz, H(13)].

-**RMN (¹³C, 125 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm):** δ 154,23 [C(2)]; 151,46 [C(4)]; 147,42 [C(9)]; 135,07 [C(7)]; 127,58 [C(8)]; 125,40 [C(6)]; 124,40 [C(5)]; 117,66 [C(10)]; 99,34 [C(3)]; 41,88 [C(12)]; 40,88 [C(14)]; 31,19 [C(13)].

-**RMN (¹⁵N, HMBC, DMSO-*d*₆) δ (ppm):** 223,34 [N(1)]; 87,21 [N(11)]; 15,35 [N(15)].

-**CHN [Exp.(Calc.)](%):** 36,25 (35,62); 3,68 (3,24); 13,91 (13,85).

-**Condutividade ($\mu\text{S/cm}$, DMSO, 1×10^{-3} mol.L⁻¹):** $58,9 \pm 0,1$.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 80 - Estrutura molecular do polímero Nitrato de catena-poli {prata(I)- μ -[N^1 -(7-cloroquinolin-4-il)butano-1,4-diamino- $N^1:N^3$]} (Ag-4,7ACQ1,4)

-**Fórmula molecular:** $\{[Ag(C_{13}H_{16}ClN_3)]NO_3\}_n$.

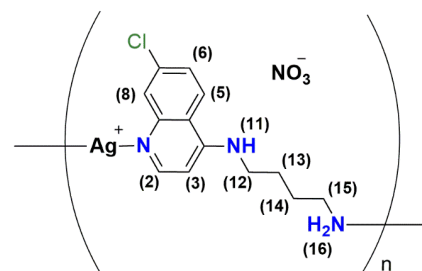
-**Massa molar:** 419,61 g.mol⁻¹ (monômero).

-**Características físicas:** Sólido pardo.

-**FF:** 266 - 268 °C.

- **Rendimento:** 30%.

-**IV (cm⁻¹):** 3324 $\nu_{\text{as}}(NH_2)$; 3266 $\nu_s(NH_2)$;



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

3244 $\nu(\text{R}_2\text{NH})$; 1592 $\nu(\text{CC} + \text{CN})$; 1361 $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3^-)$;

1258 $\nu(\text{R}_2\text{NH})$; 1061 ($\nu\text{CCl} + \delta\text{CH}$)_{no plano}; 1041 $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_3^-)$.

-Raman (cm^{-1}): 3328 $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$; 3249 $\nu(\text{R}_2\text{NH})$; 1590 $\nu(\text{CC} + \text{CN})$; $-\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3^-)$; 1265 $\nu(\text{R}_2\text{NH})$; 1062 ($\nu\text{CCl} + \delta\text{CH}$)_{no plano}; 1045 $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_3^-)$.

-RMN (^1H , 500 MHz, DMSO- d_6) $\delta(\text{ppm})$: δ 8,21 [d, 1H, $^3J = 8,9$ Hz, H(5)]; 8,16 [d, 1H, $^3J = 4,9$ Hz, H(2)]; 7,91 [s, 1H, H(11)]; 7,81 [s, 1H, H(8)]; 7,37 [d, 1H, $^3J = 8,7$ Hz, H(6)]; 6,44 [d, 1H, $^3J = 5,6$ Hz, H(3)]; 3,96 [s, 2H, H(16)]; 3,41 [t, 2H, $^3J = 6,3$ Hz, H(12)]; 2,77 [t, 2H, $^3J = 5,8$ Hz, H(15)]; 1,78 [q, 2H, $^3J = 6,3$ Hz, H(13)]; 1,65 [q, 2H, $^3J = 7,2$ Hz, H(14)].

-RMN (^{13}C , 125 MHz, DMSO- d_6) $\delta(\text{ppm})$: δ 153,66 [C(2)]; 151,36 [C(4)]; 147,27 [C(9)]; 134,49 [C(7)]; 127,15 [C(8)]; 124,71 [C(5)]; 124,15 [C(6)]; 117,22 [C(10)]; 98,60 [C(3)]; 42,43 [C(15)]; 41,99 [C(12)]; 30,15 [C(13)]; 25,16 [C(14)].

-CHN [Exp.(Calc.)](%) : 36,83 (37,21); 3,25 (3,84); 13,54 (13,35).

-Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$, DMSO, $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$): $14,53 \pm 0,07$.

Figura 81 - Estrutura molecular do dímero Di- μ -[N^1 -(7-cloroquinolin-4-il)benzeno-1,2-diamino]- $1\kappa^1 N^1$, $1\kappa^1 N^3$, $1\kappa^1 N^1$, $1\kappa^1 N^3$ - (dinitrato-O)-diprata(I) (Ag-4,7ACQofen)

-Fórmula molecular: $[\text{Ag}_2(\text{NO}_3)_2(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{ClN}_3)_2]$.

-Massa molar: $879,20 \text{ g.mol}^{-13}$.

-Características físicas: Sólido vermelho.

-FF: 238 - 240 °C.

-Rendimento: 80%.

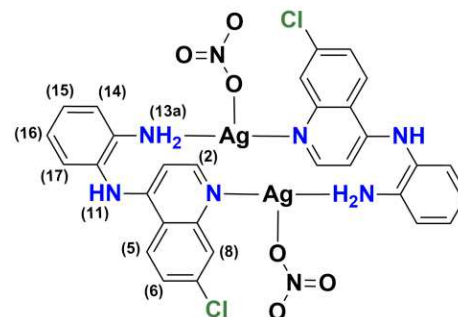
-IV (cm^{-1}): 3360 $\nu(\text{NH}_2)$ _{assim.}; 3283 $\nu(\text{NH}_2)$ _{sim.};

1578 $\nu(\text{CC} + \text{CN})$; 1338 $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3^-)$; 1228 $\nu(\text{R}_2\text{NH})$;

1071 ($\nu\text{CCl} + \delta\text{CH}$)_{no plano}; 1040 $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_3^-)$.

-RMN (^1H , 500 MHz, DMSO- d_6) $\delta(\text{ppm})$: δ 9,18 [s, 1H, H(11)]; 8,55 [d, 1H, $^3J = 9,0$ Hz, H(5)]; 8,40 [d, 1H, $^3J = 5,9$ Hz, H(2)]; 8,13 [d, 1H, $^4J = 2,3$ Hz, H(8)]; 7,62 [dd, 1H, $^3J = 8,9$ Hz e $^4J = 2,2$ Hz, H(6)]; 7,11 [td, 1H, $^3J = 7,7$ Hz e $^4J = 1,6$ Hz, H(14)]; 7,07 [dd, 1H, $^3J = 7,8$ Hz e $^4J = 1,6$ Hz, H(16)]; 6,88 [dd, 1H, $^3J = 8,5$ Hz e $^4J = 1,5$ Hz, H(13)]; 6,66 [td, 1H, $^3J = 8,0$ Hz e $^4J = 1,5$ Hz, H(15)]; 6,10 [d, 1H, $^3J = 5,9$ Hz, H(3)]; 5,11 [s, 2H, H(12)].

-RMN (^{13}C , 125 MHz, DMSO- d_6) $\delta(\text{ppm})$: δ 153,74 [C(2)]; 151,27 [C(4)]; 147,66 [C(9)]; 144,93 [C(12)]; 134,90 [C(7)]; 128,24 [C(16)]; 128,20 [C(14)]; 127,24 [C(8)]; 125,27 [C(5)]; 125,18 [C(6)]; 122,43 [C(11)]; 117,93 [C(10)]; 116,66 [C(15)]; 115,89 [C(13)]; 101,16 [C(3)].



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

-CHN [Exp.(Calc.)](%): 40,41 (40,98); 2,74 (2,75); 12,43 (12,74).

-Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$, DMSO, $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$): $42,9 \pm 0,6$.

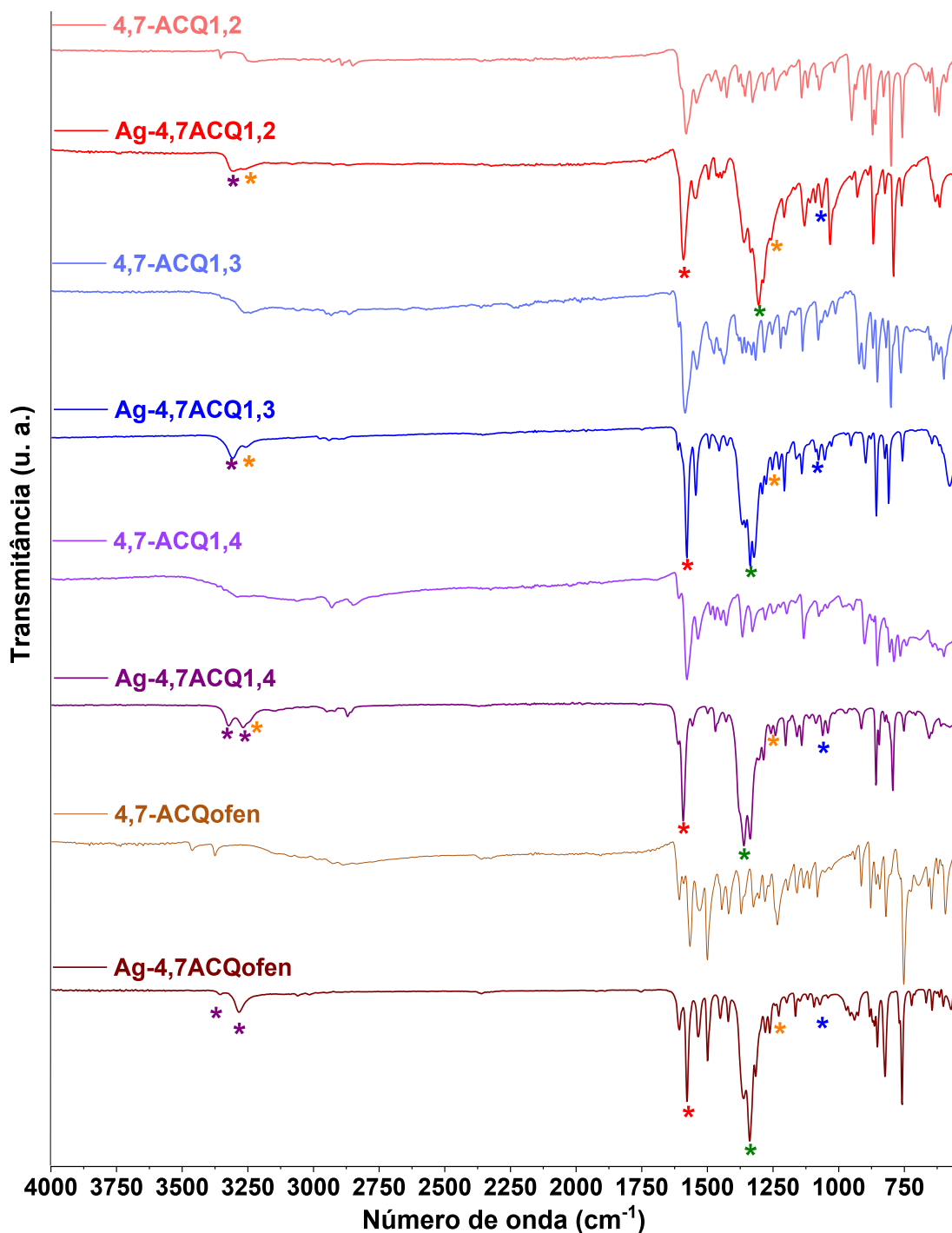
4.6.1 Espectroscopia de absorção vibracional na região do Infravermelho e espalhamento Raman

O perfil melhor definido das bandas referentes aos estiramentos $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ (*) e $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ (*) presentes nos espectros IV do complexos, Figura 82, evidenciam o decréscimo de ligações de hidrogênio em sua estrutura supramolecular, quando comparados com os respectivos espectros IV dos ligantes livres.

É possível notar o deslocamento de bandas atribuídas aos estiramentos $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ (*) e $\nu(\text{CN})$ aromático (*), nas regiões de $3360 - 3303 \text{ cm}^{-1}$ e $1590-1578 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente, com variações de 79 a -79 cm^{-1} e 14 a -4 cm^{-1} , de modo recíproco (DOS SANTOS *et al.*, 2021; GEDDES; BOTTGER, 1968). Vale ressaltar, que o deslocamento da banda atribuída ao estiramento $\nu(\text{CN})$ aromático (*), no espectro IV para o complexo Ag-4,7ACQ1,3 está dentro do erro do equipamento, dificultando a observação da coordenação do ligante 4,7ACQ1,3 ao centro metálico Ag(I).

Também nota-se a presença da banda referente ao estiramento $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3^-)$ (*) na região de $1338-1305 \text{ cm}^{-1}$ atribuída ao íon nitrato. Por fim, deslocamentos para menos números de onda dos espectros IV dos complexos de Ag(I) com ligantes 7-cloro-4-aminoquinolínicos para bandas nas regiões de $1258-1228 \text{ cm}^{-1}$ atribuído ao estiramento $\nu(\text{R}_2\text{NH})$ (*) e $1081-1062 \text{ cm}^{-1}$ atribuído ao estiramento $\nu(\text{C-Cl})$ (*), indicam a alteração na distribuição eletrônica no núcleo quinolínico, derivada da complexação com a Ag(I) (BOLBOACA; KIEFER; POPP, 2002). As Tabelas 43 e 44 apresentam os valores de absorção, atribuição e deslocamentos dos valores observados nos espectros IV dos complexos de Ag(I) e seus respectivos ligantes.

Figura 82 - Espectros na região do Infravermelho dos complexos de Ag(I) 7-cloro-4-aminoquinolínicos em comparação aos espectros das 7-cloro-4-aminoquinolínas livres (256 coad.).



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Tabela 43 – Valores, atribuições e comparação de deslocamentos (cm^{-1}) de bandas na região do Infravermelho dos compostos Ag-4,7ACQ1,2 (1), 4,7-ACQ1,2 (2), Ag-4,7ACQ1,3 (3) e 4,7-ACQ1,3 (4).

(1)	(2)	Δ	(3)	(4)	Δ	Vibração
3303	3238	65	-	3256	-	$\nu_s(\text{NH}_2)$
3267	-	-	3254	-	-	$\nu(\text{R}_2\text{NH})$
1590	1580	10	1579	1583	-4	$\nu(\text{CC} + \text{CN})$
1305	-	-	1338	-	-	$\nu(\text{NO}_3^-)$
1258	1241	17	1252	1221	32	$\nu(\text{R}_2\text{NH})$
1064	1077	-13	1075	1085	-10	$(\nu\text{CCL}+\delta\text{CH})$

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

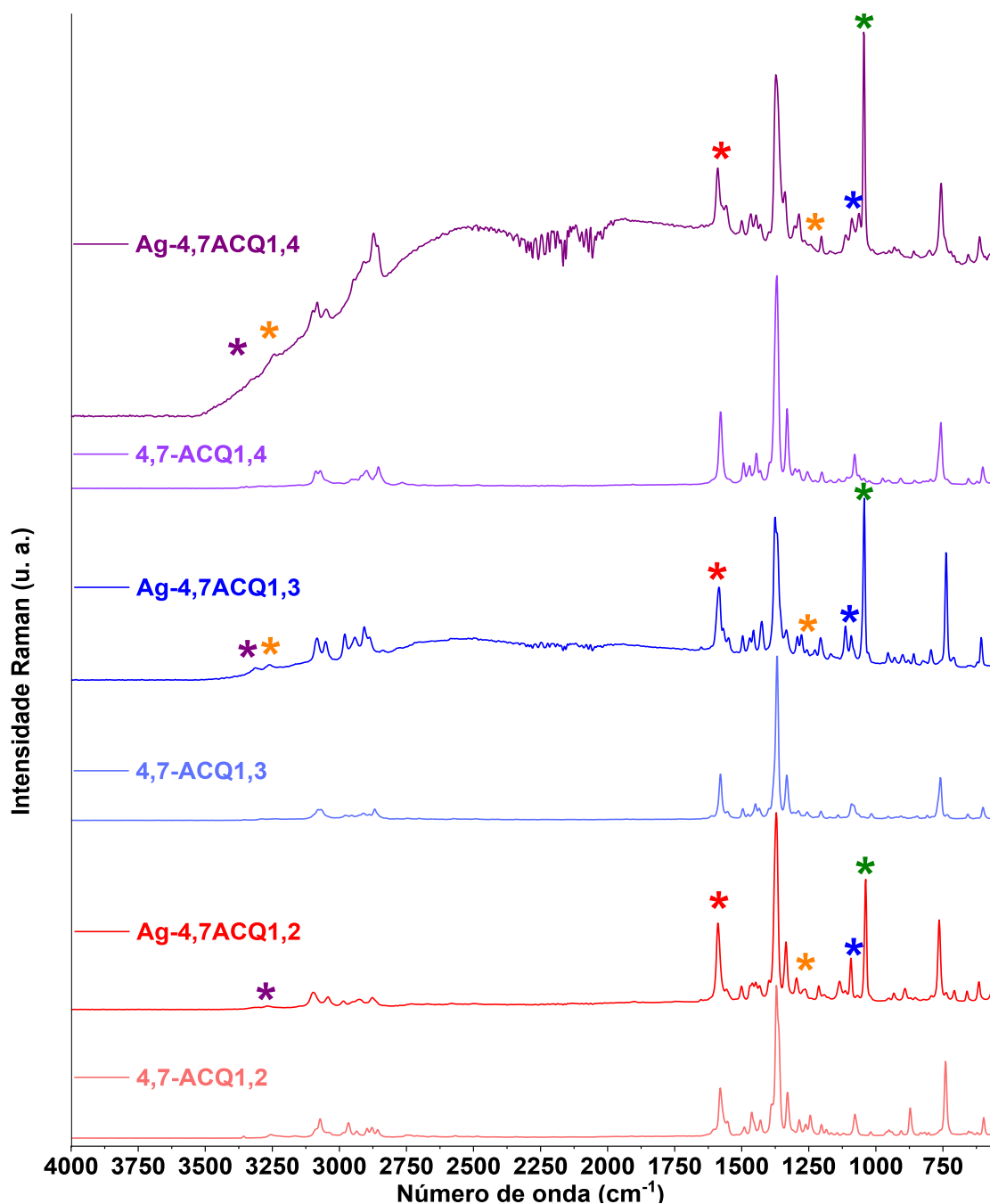
Tabela 44 - Valores, atribuições e comparação de deslocamentos (cm^{-1}) de bandas na região do Infravermelho dos compostos Ag-4,7ACQ1,4 (5), 4,7-ACQ1,4 (6), Ag-4,7ACQofen (7) e 4,7-ACQofen (8).

(5)	(6)	Δ	(7)	(8)	Δ	Vibração
3266	3345	-79	3283	3204	79	$\nu_s(\text{NH}_2)$
3244	-	-	-	-	-	$\nu(\text{R}_2\text{NH})$
1592	1578	14	1578	1565	13	$\nu(\text{CC} + \text{CN})$
1361	-	-	1338	-	-	$\nu(\text{NO}_3^-)$
1258	1221	37	1228	1245	-17	$\nu(\text{R}_2\text{NH})$
1061	1075	-14	1071	1102	-31	$(\nu\text{CCL}+\delta\text{CH})$

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Assim como nos espectros na região do Infravermelho, é possível observar nos espectros de espalhamento Raman, Figura 83, deslocamentos das bandas atribuídas aos estiramentos $\nu_s(\text{NH}_2)$ (*) e $\nu(\text{CN})$ aromático (*), $\nu(\text{R}_2\text{NH})$ (*) e $\nu(\text{C-Cl})$ (*), corroborando os resultados apresentados na Figura 82, além do surgimento de bandas intensas na região de 1045 a 1037 cm^{-1} atribuídos ao estiramento $\nu_s(\text{NO}_3^-)$ (*). As Tabelas 45 e 46 apresentam os valores, atribuições e deslocamentos de bandas nos espectros Raman dos complexos de Ag(I) 7-cloro-4-aminoquinolínicos e seus respectivos ligantes.

Figura 83 - Espectros Raman dos complexos de Ag(I) 7-cloro-4-aminoquinolínicos em comparação aos espectros Raman das 7-cloro-4-aminoquinolínas livres (1024 coad., 15 mW).



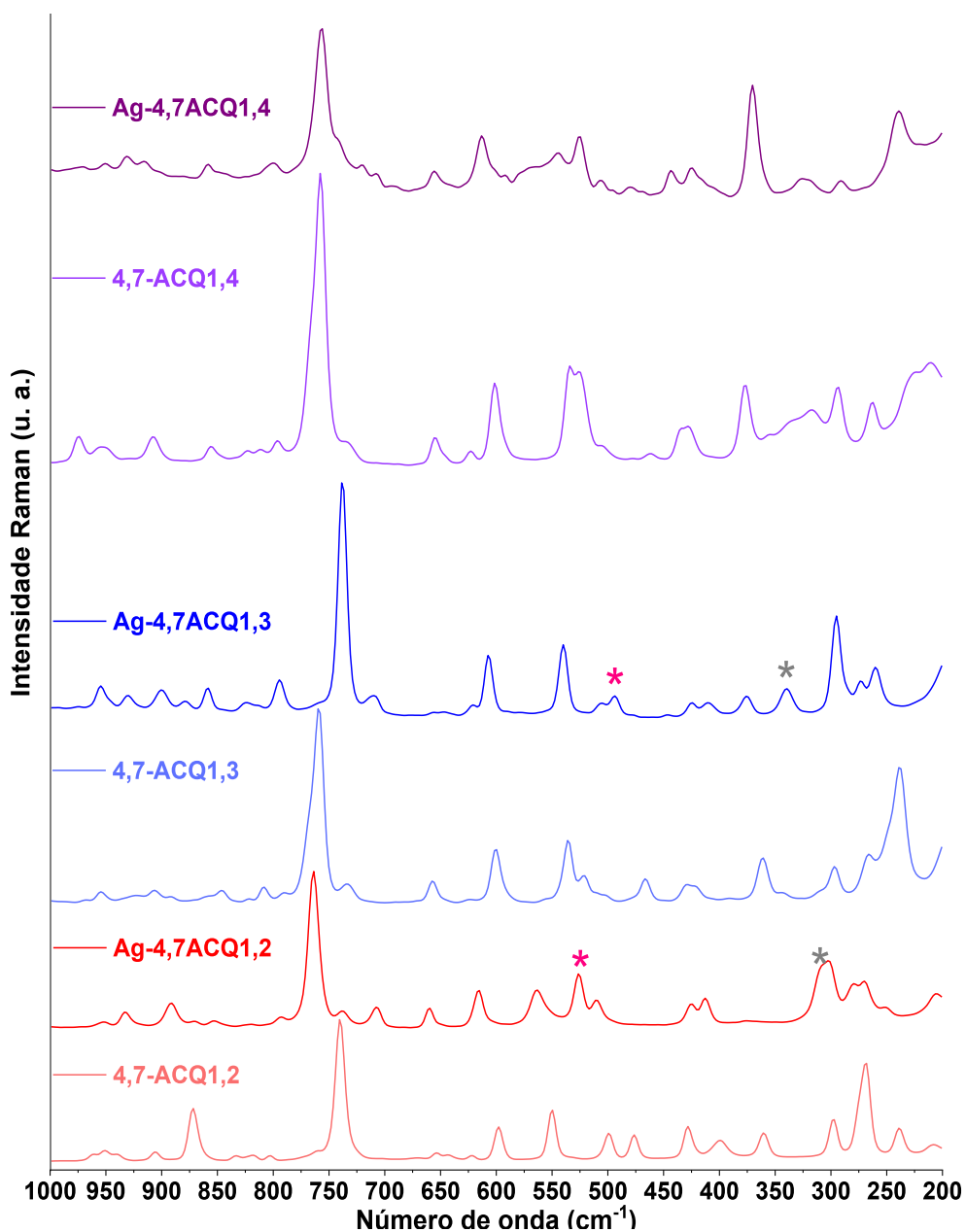
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Na Figura 84, percebe-se a presença de duas bandas, uma centrada em 526 cm^{-1} e outra centrada em 308 cm^{-1} , atribuídas, respectivamente, aos estiramentos $\nu(\text{Ag-O})$ (*) e $\nu(\text{Ag-N})$ (*) para o complexo Ag-4,7ACQ1,2; e para o composto Ag-4,7ACQ1,3 em 493 cm^{-1} e 339 cm^{-1} ,

corroborando a coordenação do ligante 7-cloro-4-aminoquinolínico e nitrato ao íon prata (CARDINI *et al.*, 2007; SANTOS *et al.*, 2018).

A mesma avaliação não pode ser realizada no composto Ag-4,7ACQ1,4 devido à baixa intensidade das bandas. Medidas para o complexo Ag-4,7ACQofen não foram possíveis devido à alta fluorescência apresentada em seu espectro Raman.

Figura 84 - Espectros Raman dos complexos de Ag(I) 7-cloro-4-aminoquinolínicos em comparação aos espectros Raman das 7-cloro-4-aminoquinolínas livres (1024 coad., 15 mW).



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Tabela 45 - Valores, atribuições e comparação de deslocamentos (cm^{-1}) do espalhamento Raman dos compostos Ag-4,7ACQ1,2 (1), 4,7-ACQ1,2 (2), Ag-4,7ACQ1,3 (3) e 4,7-ACQ1,3 (4).

(1)	(2)	Δ	(3)	(4)	Δ	Vibração
3268	-	-	3259	-	-	$\nu(\text{R}_2\text{NH})$
1589	1579	10	1585	1579	6	$\nu(\text{CC} + \text{CN})$
1263	1224	39	1257	1224	33	$\nu(\text{R}_2\text{NH})$
1068	1081	-13	1081	1081	0	$(\nu\text{CCH} + \delta\text{CH})$
1037	-	-	1043	-	-	$\nu(\text{NO}_3^-)$
526	-	-	493	-	-	$\nu(\text{Ag-O})$
308	-	-	339	-	-	$\nu(\text{Ag-N})$

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Tabela 46 - Valores, atribuições e comparação de deslocamentos (cm^{-1}) do espalhamento Raman dos compostos Ag-4,7ACQ1,4 (5); 4,7-ACQ1,4 (6), Ag-4,7ACQofen (7) e 4,7-ACQofen (8).

(5)	(6)	Δ	(7)	(8)	Δ	Vibração
3249	-	-	-	-	-	$\nu(\text{R}_2\text{NH})$
1590	1579	11	-	-	-	$\nu(\text{CC} + \text{CN})$
1258	1221	37	-	-	-	$\nu(\text{R}_2\text{NH})$
1061	1075	-14	-	-	-	$(\nu\text{CCH} + \delta\text{CH})$
1041	-	-	-	-	-	$\nu(\text{NO}_3^-)$
*	-	-	-	-	-	$\nu(\text{Ag-O})$
*	-	-	-	-	-	$\nu(\text{Ag-N})$

(*) Não foram identificados.

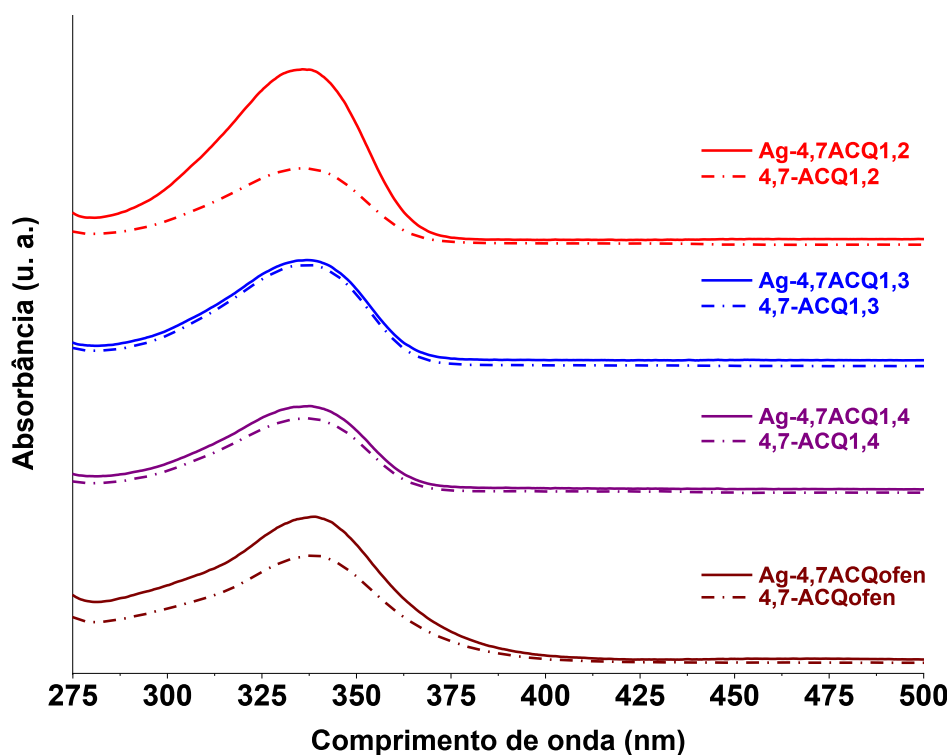
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

4.6.2 Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-VIS

Os espectros eletrônicos dos complexos de Ag(I) 7-cloro-4-aminoquinolínicos e seus respectivos ligantes, Figura 85, apresentam uma banda intensa, centrada em 336 nm, atribuída à transição $\pi-\pi^*$, referente aos grupos haleto de arila e quinolina pertencentes aos ligantes. Ao compararmos os espectros complexo-ligante, para os complexos Ag-4,7ACQ1,2 e Ag-

4,7ACQofen, foi observado hipercromismo, podendo essa variação ser atribuída à complexação do ligante ao centro metálico (YAMADA; TSUCHIDA, 1953; ANDREJEVIC *et al.*, 2020; BARANOVA *et al.*, 2020). Já os espectros dos complexos Ag-4,7ACQ1,3 e Ag-4,7ACQ1,4 não apresentaram alterações significativas em relação aos ligantes livres. Dados como, valores de deslocamento e atribuições das transições eletrônicas no UV-VIS dos complexos de Ag(I) 7-cloro-4-aminoquinolínicos e seus respectivos ligantes estão expostos na Tabela 47.

Figura 85 - Espectros UV-VIS dos complexos de Ag(I) 7-cloro-4-aminoquinolínicos ($2,5 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹) em comparação aos espectros das 7-cloro-4-aminoquinolínas ($2,5 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹) em DMSO.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Tabela 47 – Valores de deslocamentos e atribuições das transições eletrônicas no UV-VIS dos compostos de coordenação de Ag(I) 7-cloro-4-aminoquinolínicos e seus respectivos ligantes. ($2,5 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹) em DMSO.

	Comprimento de onda (nm) (ϵ , M ⁻¹ .cm ⁻¹)	Atribuição
Ag-4,7ACQ1,2	336 (36762)	(π - π^*)
4,7-ACQ 1,2	337 (8973)	(π - π^*)
Ag-4,7ACQ1,3	336 (22513)	(π - π^*)

4,7-ACQ 1,3	336 (22248)	($\pi - \pi^*$)
Ag-4,7ACQ1,4	336 (22982)	($\pi - \pi^*$)
4,7-ACQ1,4	336 (17446)	($\pi - \pi^*$)
Ag-4,7ACQofen	337 (31809)	($\pi - \pi^*$)
4,7-ACQofen	337 (23815)	($\pi - \pi^*$)

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

4.6.3 Espectroscopia de RMN de ^1H , ^{13}C e correlação HMBC $\{^{15}\text{N}, ^1\text{H}\}$

Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C dos complexos de Ag(I) com 7-cloro-4-aminoquinolinas, apresentados nas Figuras 86-89, evidenciam os deslocamentos químicos de cada sinal pós complexação em relação aos respectivos ligantes livres. Devido à influência do centro metálico na distribuição eletrônica no núcleo quinolínico, é notória a mudança do ambiente químico tanto para os hidrogênios quanto para os carbonos, alterando principalmente o deslocamento de átomos vicinais ao nitrogênio ou 2J e 3J (AMARAL *et al.*, 2018). É possível notar também alterações nos deslocamentos químicos de carbonos/hidrogênios ligados às diaminas, uma vez que há alteração no efeito indutivo sob o anel e a presença do íon prata(I) ligado ao nitrogênio diamínico. Salienta-se a presença de sinais largos, designados aos hidrogênios dos grupos NH e NH₂, indicando que a complexação diminui a possibilidade de troca prótica com o solvente deuterado. Nas Tabelas 48 e 49 estão expostos os valores, atribuições e deslocamentos relevantes de sinais de RMN de ^1H e de ^{13}C para os complexos de Ag(I) 7-cloro-4-aminoquinolínicos e seus respectivos ligantes.

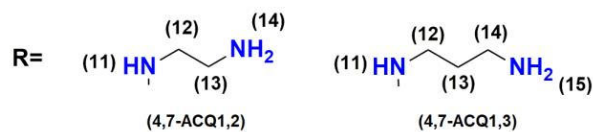
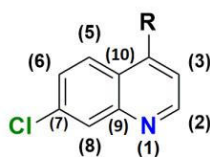
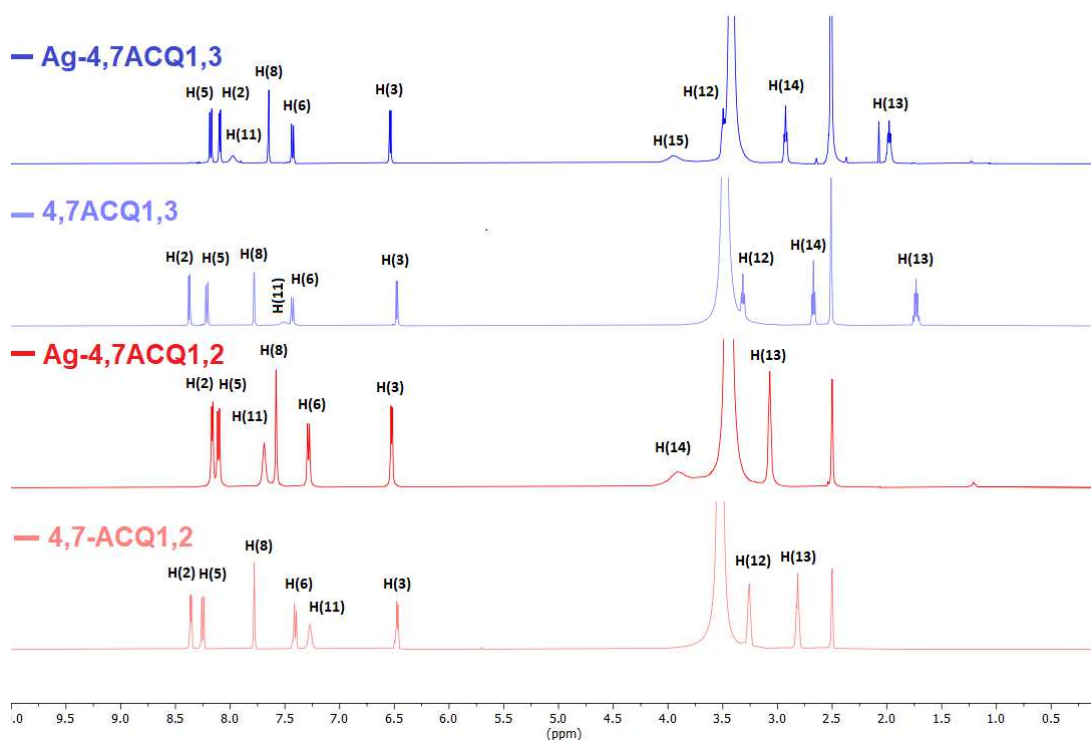
A medida de correlação NOESY para Ag-4,7ACQ1,3, Figura 90, indica que o ligante adota uma conformação em solução na qual os prótons amínicos estão próximos, sugerindo um arranjo adequado para a formação de um dímero de coordenação (SÁNCHEZ-DELGADO *et al.*, 1996).

Ao analisar o mapa de correlação HMBC $\{^{15}\text{N}, ^1\text{H}\}$, Figura 91, seus resultados demonstram deslocamentos químicos para cada sinal de ^{15}N , vide Tabela 50, corroborando o modo de coordenação proposto pela difração de raios X, uma vez que, os nitrogênios quinolínico e amínico primário, quando comparados aos mesmos sinais do ligante 4,7-ACQ1,3; deslocam-se para maior blindagem. Esse resultado é coerente com a coordenação do ligante ao centro metálico. Já o nitrogênio amínico secundário desblinda-se devido ao rearranjo na ressonância aromática, na qual este átomo é integrante (PEREIRA *et al.*, 2021).

Foi possível realizar medidas de correlação HMBC apenas para o composto Ag-4,7ACQ1,3; pois a baixa solubilidade, mesmo em DMSO, dos demais compostos impediu medidas adequadas.

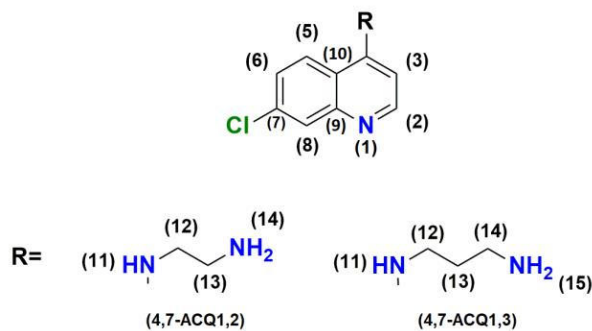
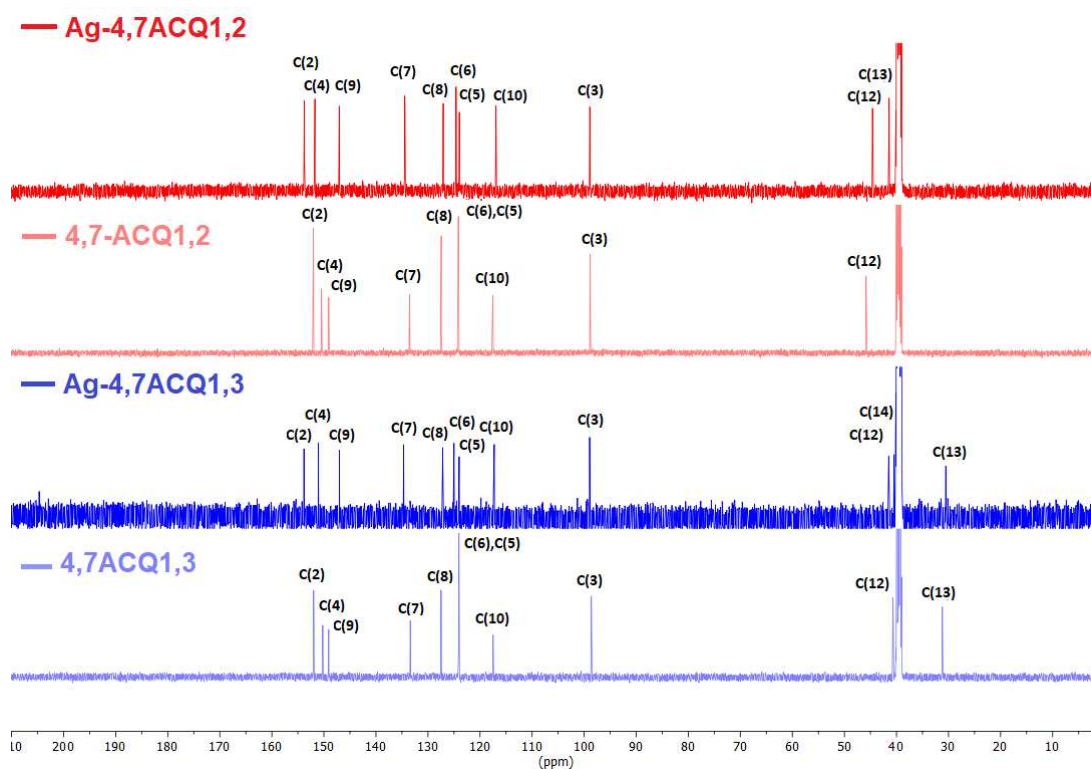
Por fim, as atribuições dos demais sinais de RMN observados para os compostos foram feitas utilizando como base mapas de contorno COSY, NOESY, HSQC presentes na seção APÊNDICE I.

Figura 86 – Espectros de RMN de ^1H dos complexos Ag-4,7ACQ1,2 e Ag-4,7ACQ1,3 comparados aos espectros de RMN de ^1H dos ligantes 4,7-ACQ1,2 e 4,7-ACQ1,3. (500 MHz, DMSO- d_6)



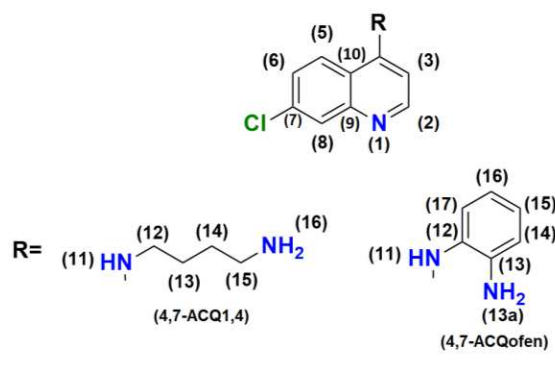
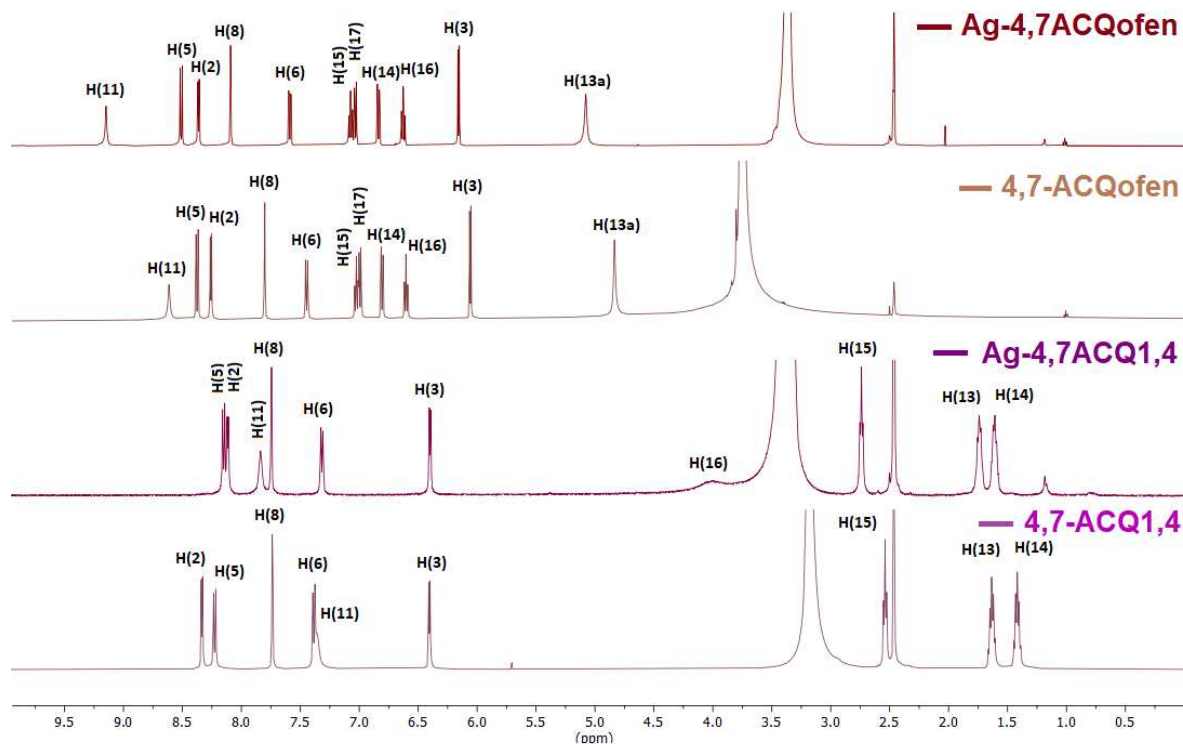
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 87 – Espectros de RMN de ^{13}C dos complexos Ag-4,7ACQ1,2 e Ag-4,7ACQ1,3 comparados aos espectros de RMN de ^{13}C dos ligantes 4,7-ACQ1,2 e 4,7-ACQ1,3. (125 MHz, DMSO- d_6)



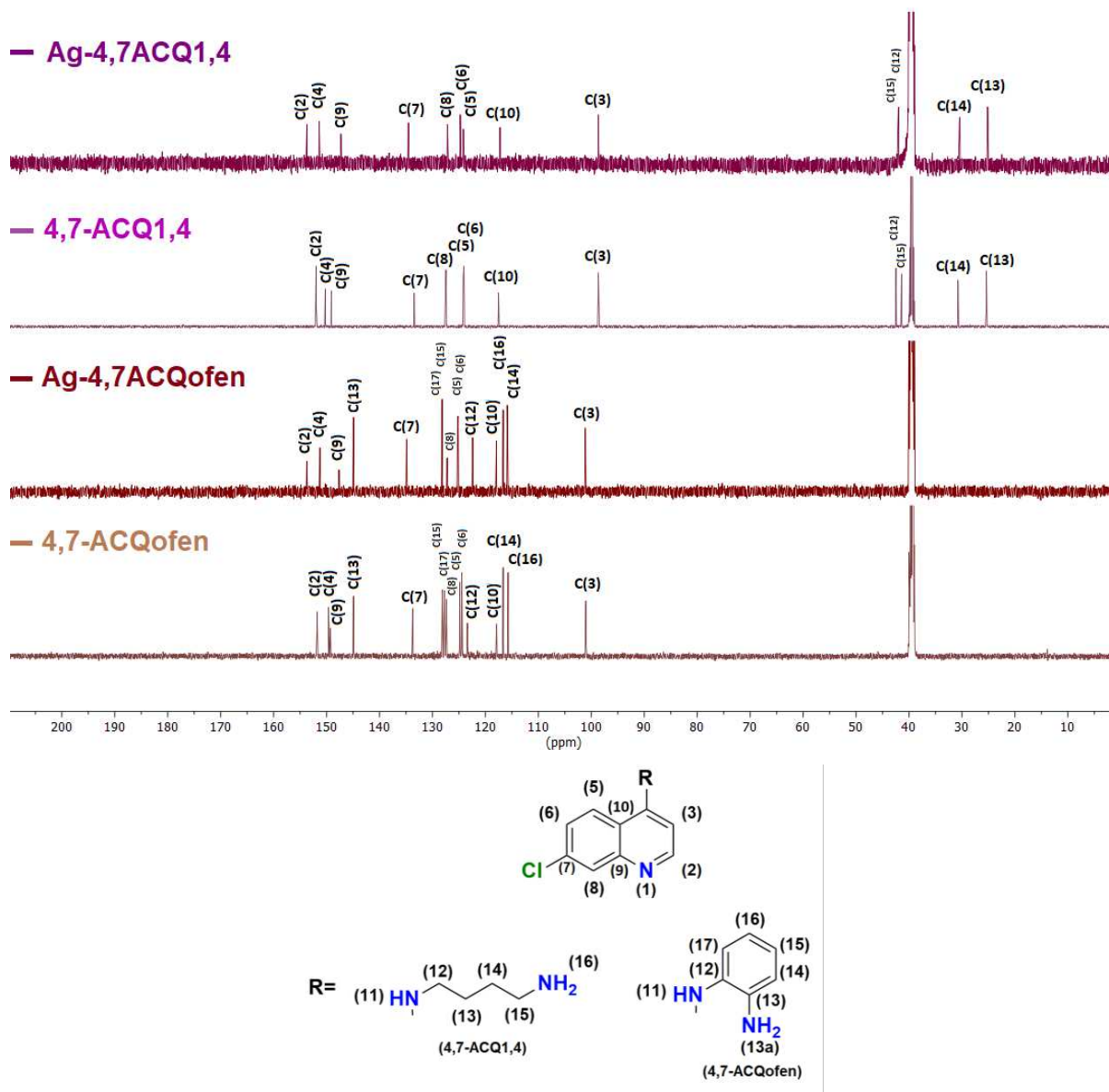
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 88 – Espectros de RMN de ^1H dos complexos Ag-4,7ACQ1,4 e Ag-4,7ACQofen comparados aos espectros de RMN de ^1H dos ligantes 4,7-ACQ1,4 e 4,7-ACQofen. (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$)



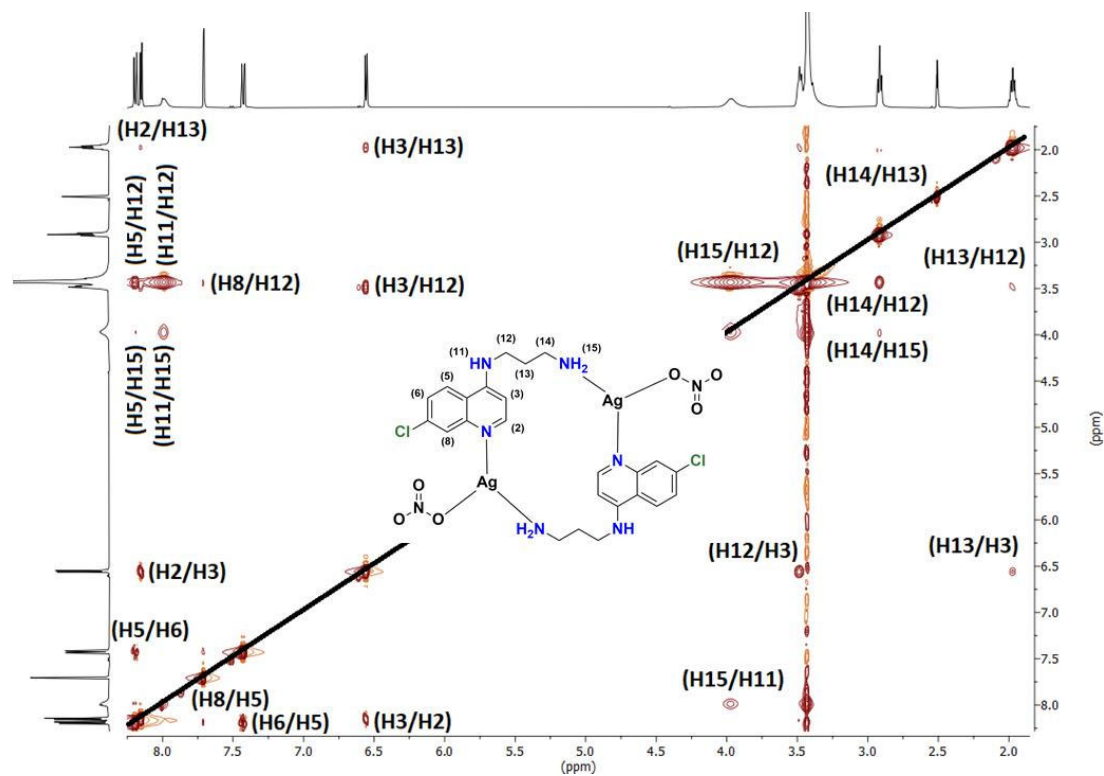
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 89 – Espectros de RMN de ^{13}C dos complexos Ag-4,7ACQ1,4 e Ag-4,7ACQofen comparados aos espectros de RMN de ^{13}C dos ligantes 4,7-ACQ1,4 e 4,7-ACQofen. (125 MHz, DMSO- d_6)



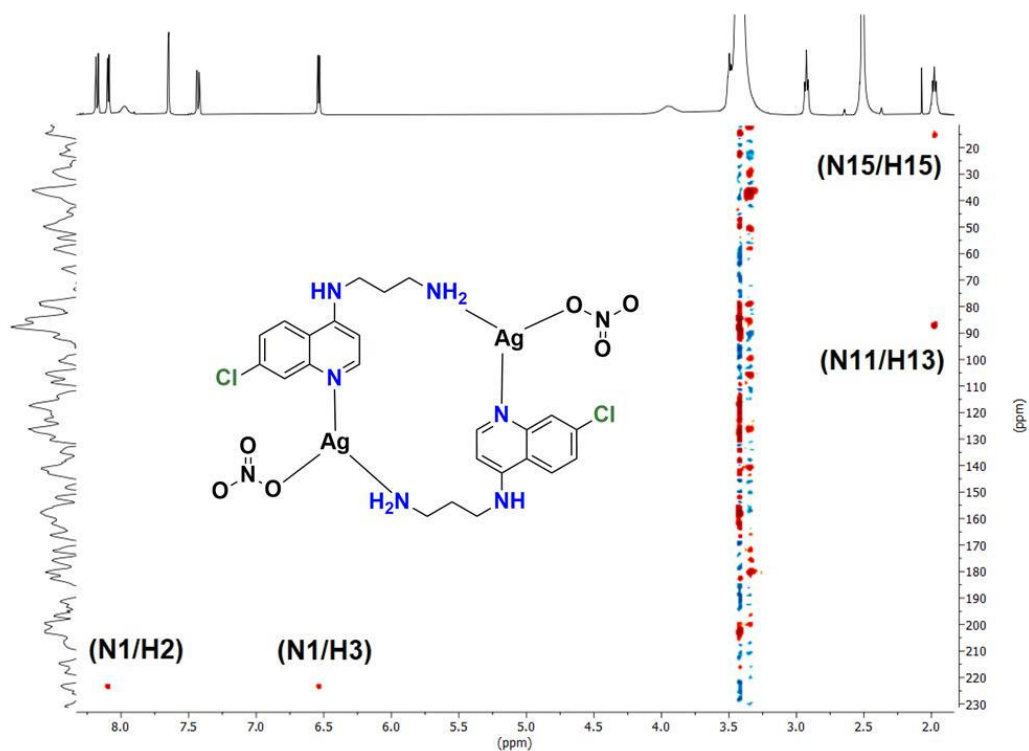
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 90 - Mapa de correlação NOESY $\{^1\text{H}, ^1\text{H}\}$ do complexo Ag-4,7ACQ1,3. (DMSO- d_6)



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 91 - Mapa de correlação HMBC $\{^{15}\text{N}, ^1\text{H}\}$ do complexo Ag-4,7ACQ1,3. (DMSO- d_6)



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Tabela 48 – Valores, atribuições e comparação entre deslocamentos (ppm) relevantes de sinais de RMN de ^1H e ^{13}C presentes nos espectros dos compostos Ag-4,7ACQ1,2 (1), 4,7-ACQ1,2 (2), Ag-4,7ACQ1,3 (3) e 4,7-ACQ1,3 (4).

(1)	(2)	Δ	(3)	(4)	Δ	Atribuição
3,07	2,82	0,25	1,97	1,72	0,25	H(13)
3,46	3,27	0,19	3,47	3,31	0,16	H(12)
3,90	-	-	2,92	2,66	0,26	H(14)
7,66	7,28	-	7,96	7,50	-	H(11)*
7,59	7,43	0,16	7,42	7,42	0,00	H(6)
7,59	7,77	-0,18	7,64	7,77	-0,07	H(8)
8,12	8,28	-0,16	8,17	8,26	-0,09	H(5)
8,15	8,38	-0,23	8,08	8,36	-0,26	H(2)
41,42	40,01	1,42	31,19	31,19	0,00	C(13)
44,60	45,84	-1,24	41,88	40,67	1,21	C(12)
147,05	149,08	-2,03	147,42	149,08	-1,66	C(9)
124,60	124,16	0,44	125,40	124,05	1,35	C(6)
134,46	133,56	0,10	135,07	133,40	1,67	C(7)
151,73	150,47	1,26	151,46	150,22	1,24	C(4)
153,76	152,01	1,75	154,23	151,97	2,26	C(2)

*Para a comparação dos valores de deslocamento em ppm para o hidrogênio H(11), faz-se necessário o preparo de soluções do ligante livre e complexo de Ag(I) com mesma concentração, uma vez que o sinal deste hidrogênio é influenciado por concentração e ambiente químico.

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Tabela 49 - Valores, atribuições e comparação entre deslocamentos (ppm) relevantes de sinais de RMN de ^1H e ^{13}C presentes nos espectros dos compostos Ag-4,7ACQ1,4 (5), 4,7-ACQ1,4 (6), Ag-4,7ACQofen (7) e 4,7-ACQofen (8).

(5)	(6)	Δ	(7)	(8)	Δ	Atribuição
1,65	1,45	0,20	6,88	6,84	0,04	H(14)
1,78	1,72	0,11	-	-	-	H(13)
2,77	2,57	0,20	7,11	7,06	0,05	H(15)
3,41	3,24	0,17	-	-	-	H(12)
7,91	7,37	-	9,18	7,50	-	H(11)*
7,37	7,42	-0,05	7,62	7,50	0,12	H(6)
7,81	7,96	-0,15	8,13	7,84	0,29	H(8)
8,16	8,26	-0,10	8,55	8,43	0,12	H(5)
8,21	8,37	-0,16	8,40	8,31	0,09	H(2)
25,16	25,41	-0,25	115,89	117,16	-1,27	C(14)
30,15	30,77	-0,62	144,93	145,14	-0,21	C(13)
42,43	41,42	1,01	128,20	128,47	-0,27	C(15)
41,99	42,47	-0,48	127,24	127,56	-0,32	C(12)
147,27	149,11	-1,84	147,66	149,45	-1,79	C(9)
124,15	124,07	0,08	125,18	124,91	0,27	C(6)
134,49	133,47	1,02	134,90	134,21	0,69	C(7)
151,36	150,26	1,10	151,27	150,05	1,22	C(4)

153,66 151,98 1,68 153,74 152,10 1,64 **C(2)**

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Tabela 50 – Valores, atribuições e comparação entre deslocamentos (ppm) relevantes de sinais RMN de ^{15}N para Ag-4,7ACQ1,3 e para o ligante 4,7-ACQ1,3.

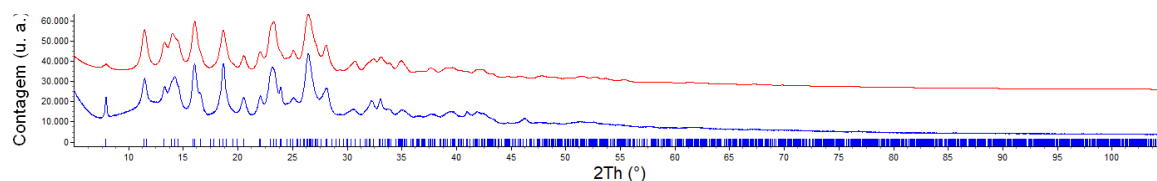
	N(1)	R ₂ NH	-NH ₂
	$\delta(\text{ppm})$		
4,7-ACQ1,3	266,22	84,03	18,28
Ag-4,7ACQ1,3	223,34	87,21	15,35
Δ	-42,88	3,18	-2,93

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

4.6.4 Difração de raios X

As Figuras 92, 95, 98 e 101 apresentam os Difratoogramas, experimental (azul), calculado (vermelho), e os planos hkl na parte inferior para os complexos Ag-4,7ACQ na etapa – *simulated annealing*. A seguir, encontram-se as Tabela 51 e 52, nas quais são apresentados os dados cristalográficos dos complexos avaliados.

Figura 92 - Difratoograma, experimental (azul), calculado (vermelho), e planos hkl na parte inferior para o complexo Ag-4,7ACQ1,2.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Tabela 51 - Dados cristalográficos dos compostos Ag-4,7ACQ1,2; Ag-4,7ACQ1,3 e Ag-4,7ACQ1,4.

	Ag-4,7ACQ1,2	Ag-4,7ACQ1,3	Ag-4,7ACQ1,4
Fórmula empírica	AgC ₁₁ H ₁₂ ClN ₄ O ₃	AgC ₁₂ H ₁₄ ClN ₄ O ₃	AgC ₁₃ H ₁₆ ClN ₄ O ₃
Massa molecular (g.mol⁻¹)	391,56	405,59	419,61

Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico	Trigonal
Grupo espacial	P-1	C2/c	R3c
a (Å)	7,792(8)	21,6649(19)	39,771(2)
b (Å)	7,635(8)	11,6034(9)	39,771(2)
c (Å)	11,217(12)	13,7684(8)	4,52591(7)
α (°)	89,01(3)	90	90
β (°)	95,67(2)	125,14(1)	90
γ (°)	88,285(16)	90	120
V (Å³)	663,6(1)	2830,3(5)	6199,7(6)
Z	2	8	6
d_{calc} (g.cm⁻³)	1,96(0)	1,903(7)	2,01(7)
μ (mm⁻¹)	1,4283(6)	1,3348(7)	2,0166(8)
Número de parâmetros	42	43	43
R_{Bragg} / R_{wp}	1,746 / 6,252	3,927 / 6,560	6,470 / 11,088

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

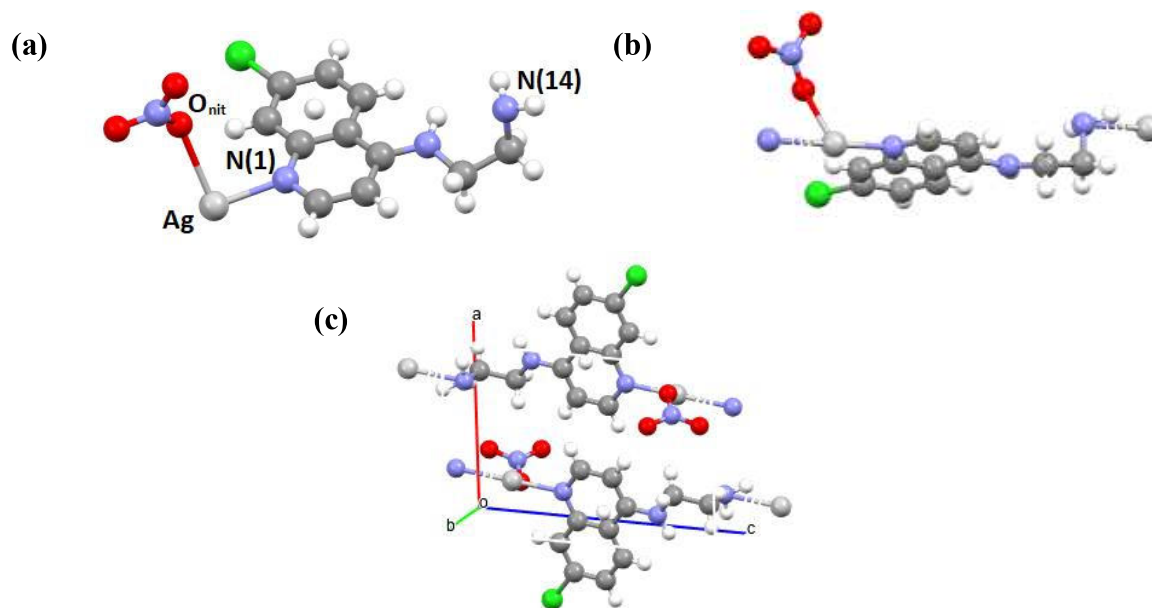
Tabela 52 - Dados cristalográficos do composto Ag-4,7ACQofen.

Ag-4,7ACQofen	
Fórmula empírica	AgC ₁₅ H ₁₂ ClN ₄ O ₃
Massa molecular (g.mol⁻¹)	439,60
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
a (Å)	9,158(7)
b (Å)	9,440(1)
c (Å)	10,184(6)
α (°)	100,80(4)
β (°)	101,42(2)
γ (°)	105,86(9)
V (Å³)	802.5(1)
Z	2
d_{calc} (g.cm⁻³)	1,819(3)
μ (mm⁻¹)	1,4836(2)
Número de parâmetros	55
R_{Bragg} / R_{wp}	2,401 / 6,086

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Na estrutura obtida pela difração por policristais do complexo Ag-4,7ACQ1,2, a unidade assimétrica é composta pelos íons Ag(I), nitrato e um ligante 4,7-ACQ1,2, como descrito na Figura 93 (a).

Figura 93 - Unidade assimétrica (a), monômero (b) e célula unitária (c) da estrutura cristalina do complexo Ag-4,7ACQ1,2.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

O polímero de coordenação obtido, estendendo-se através do eixo c, se propaga através da ligação dos nitrogênios N(1) e N(14) com diferentes íons Ag(I), como descrito na Figura 94 (c). A geometria do centro metálico é melhor descrita como sendo forma T, formada por dois nitrogênios, sendo eles, N(1) e N(14) de dois ligantes aminoquinolínicos e um oxigênio do íon nitrato; originando uma ligação Ag-O_{nit} relativamente mais longa quando comparada as ligações Ag-N(1) e Ag-N(14), vide Figura 94 (b). Na Tabela 53 estão os valores de distância e ângulos de ligação relevantes deste composto.

Tabela 53 - Distâncias e ângulos de ligação selecionados do Ag-4,7ACQ1,2.

Distâncias (Å)		Ângulos (°)	
Ag-N(1)	2,17(0)	N(1)-Ag-N(14)	179,1(8)
Ag-N(14)	2,40(2)	N(1)-Ag-O _{nit}	93,0(0)

Ag-O	2,62(3)	N(14)-Ag-O_{nit}	86,2(4)
-------------	---------	---------------------------------	---------

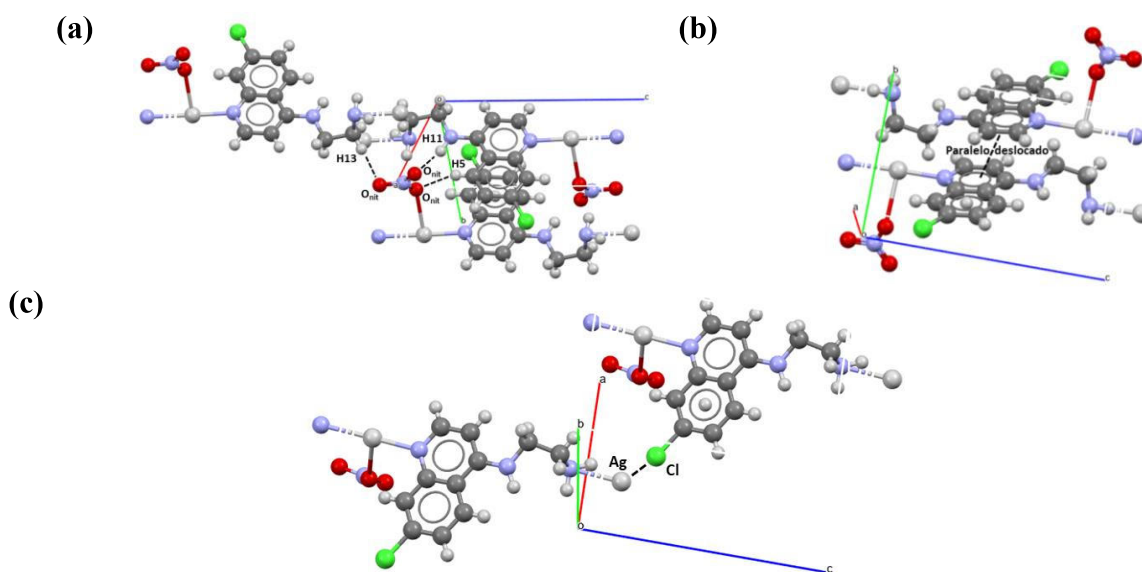
Operações de simetria:

$$\text{Ag} = (x,y,z) \quad \text{N(14)} = (x, y, -1+z) \quad \text{N(1)} = (x,y,z) \quad \text{O} = (x,y,z)$$

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

A estrutura supramolecular do composto Ag-4,7ACQ1,2 é organizada através de ligações de hidrogênio entre os oxigênios do íon nitrato, O_{nit}, e os hidrogênios H(5), H(11) com distâncias de ligação de 2,59(6) Å, 2,51(3) Å, ao longo do eixo *c*, O_{nit} e H(13) com distância de 2,27(4) Å, ao longo do eixo *b* e interações do tipo pi, π-π, paralelamente deslocada com 4,00(0) Å. Na estrutura Ag-4,7ACQ1,2 também foram identificadas interações prata e cloro, com distância de 3,32(1) Å classificada como uma interação forte (FIORI *et al.*, 2017) ao longo do eixo *c*. As interações supramoleculares e cela unitária estão ilustradas na Figura 94.

Figura 94 – Representação bidimensional das interações supramoleculares (a), (b) e (c) da estrutura cristalina do composto Ag-4,7ACQ1,2.

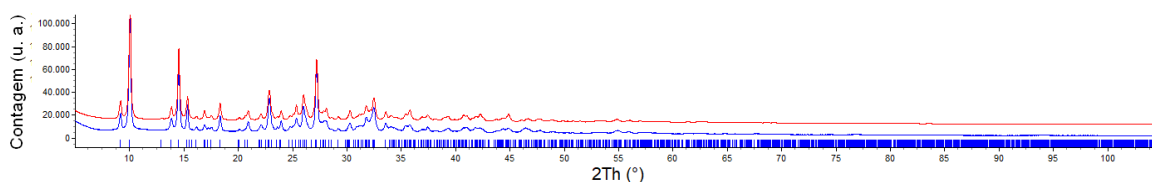


Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Já a estrutura do complexo Ag-4,7ACQ1,3 é melhor descrita como um dímero discreto, como apresentado na Figura 96 (b). A unidade assimétrica é composta pelos íons Ag(I) e nitrato e um ligante 4,7-ACQ1,3, como na Figura 96 (a) e na Figura 96 (c) a cela unitária é representada. O centro metálico apresenta geometria em forma T, novamente apresentando a

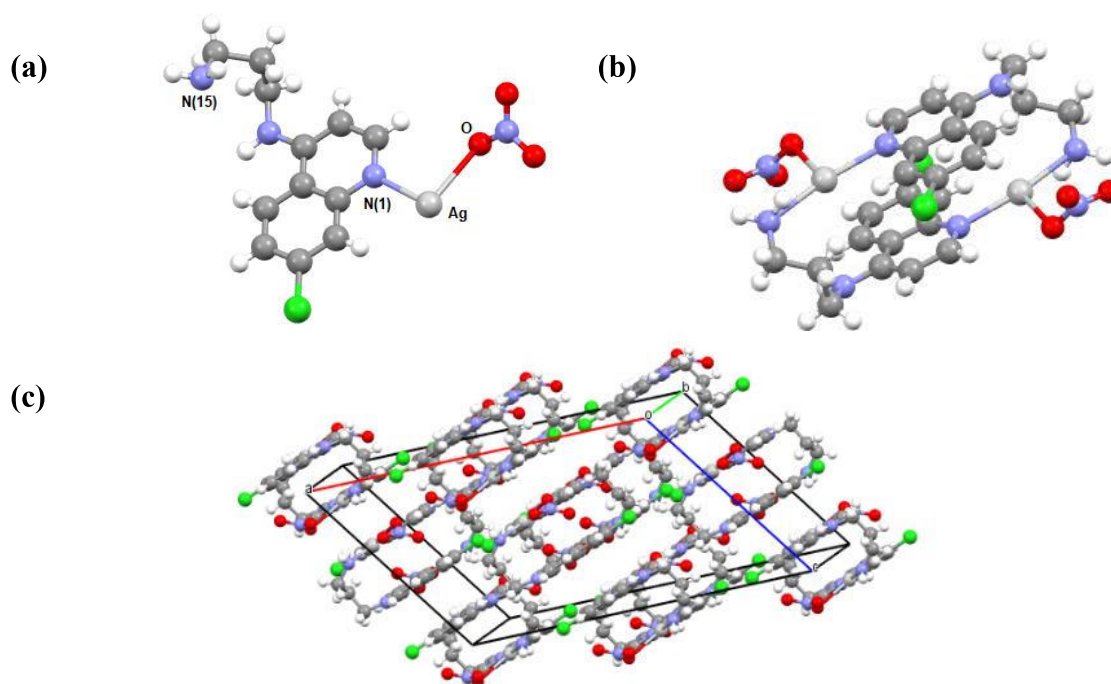
coordenação com o íon nitrato e nitrogênios N(1) e N(15) do ligante 4,7-ACQ1,3. Na Tabela 54 estão os valores de distância e ângulos de ligação relevantes deste composto.

Figura 95 - Difratoograma, experimental (azul), calculado (vermelho), e planos hkl na parte inferior para o complexo Ag-4,7ACQ1,3.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 96 - Unidade assimétrica (a), dímero (b) e célula unitária (c) da estrutura cristalina do complexo Ag-4,7ACQ1,3.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Tabela 54 - Distâncias e ângulos de ligação selecionados do Ag-4,7ACQ1,3.

Distâncias (Å)		Ângulos (°)	
Ag-N(1)	2,30(1)	N(1)-Ag-N(15)	169,8(8)
Ag-N(15)	2,32(9)	N(1)-Ag-O _{nit}	90,8(7)
Ag-O	2,66(6)	N(15)-Ag-O _{nit}	98,9(4)

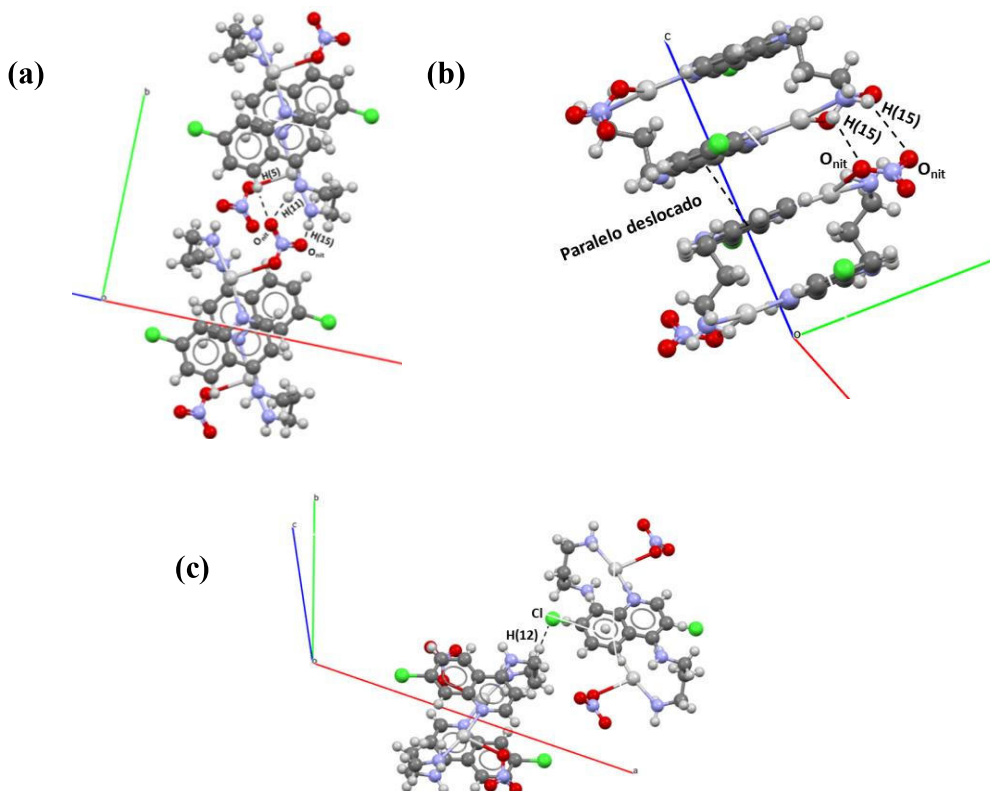
Operações de simetria:

$$\text{Ag} = (x,y,z) \quad \text{N(1)} = (x,y,z) \quad \text{N(15)} = (-2-x, 1-y, 1-z) \quad \text{O} = (x,y,z)$$

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

A estrutura supramolecular do composto Ag-4,7ACQ1,3 é organizada através de ligações de hidrogênio entre os oxigênios do íon nitrato, O_{nit} , e os hidrogênios H(5), H(11), H(15) com distâncias de ligação de 2,23(2) Å, 1,79(2) Å, 2,96(4) Å, respectivamente, ao longo do eixo c e ao longo do eixo b , ligações de hidrogênio entre os oxigênios do íon nitrato, O_{nit} , e os hidrogênios H(15) com distâncias de ligação de 2,90(6) Å e 2,62(0) Å, além de interações do tipo π , π - π , paralelamente deslocada com 3,41(1) Å. Na estrutura Ag-4,7ACQ1,3 também foram identificadas ligações de hidrogênio não usuais entre Cl e H(12), com 2,92(7) Å ao longo do eixo a . As interações supramoleculares e a cela unitária estão ilustradas na Figura 97.

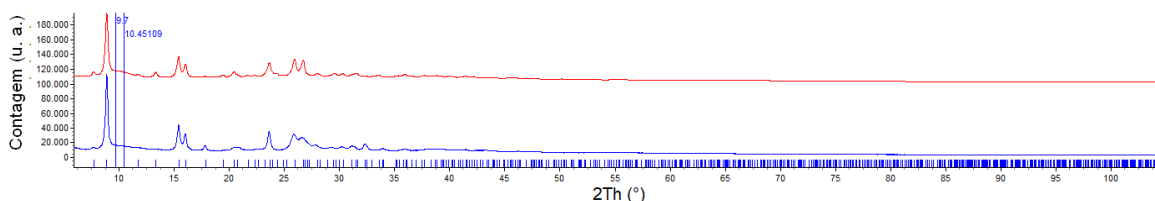
Figura 97 – Representação bidimensional das interações supramoleculares (a), (b) e (c) da estrutura cristalina do composto Ag-4,7ACQ1,3.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Assim como o complexo Ag-4,7ACQ1,2; a estrutura cristalina obtida pela difração por policristais para o complexo Ag-4,7ACQ1,4 possui a unidade assimétrica composta pelos íons Ag(I) e nitrato e um ligante Ag-4,7ACQ1,4, vide Figura 99 (a) e (b). O polímero de coordenação tridimensional é gerado através da propagação da unidade assimétrica pela ligação dos nitrogênios N(1) e N(16) com diferentes íons Ag(I), além de interações argentofílicas, caracterizando assim a geometria do centro metálico linear (OKUNIEWSKI *et al.*, 2015; ROSIAK; OKUNIEWSKI; CHOJNACKI, 2018; YANG; POWELL; HOUSER, 2007). Vale ressaltar a presença de um grupo de íons nitrato na cavidade gerada na rede polimérica, como descrito na Figura 99 (c). A Tabela 55 expõe valores de distância e ângulos de ligação relevantes deste composto.

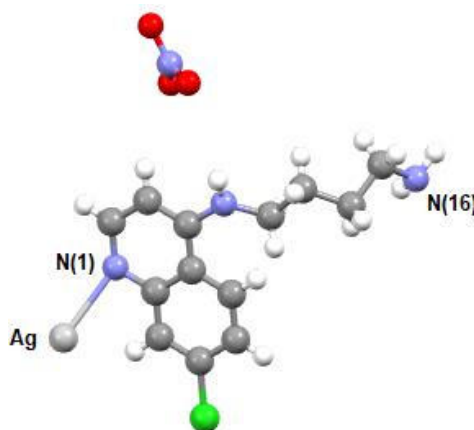
Figura 98 - Difratoograma, experimental (azul), calculado (vermelho), e planos hkl na parte inferior para o complexo Ag-4,7ACQ1,4.



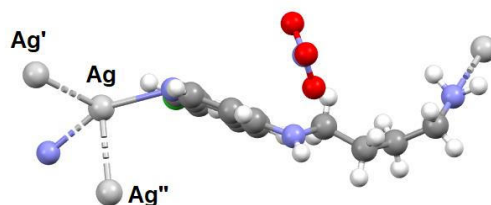
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 99 - Unidade assimétrica (a), interação argentofílica e estrutura polimérica (b) e célula unitária (c) da estrutura cristalina do complexo Ag-4,7ACQ1,4.

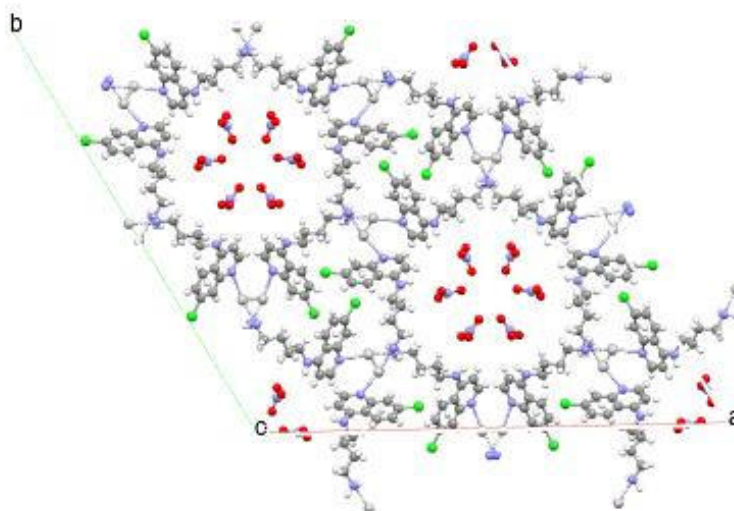
(a)



(b)



(c)



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Tabela 55 - Distâncias e ângulos de ligação selecionados do Ag-4,7ACQ1,4.

Distâncias (Å)		Ângulos (°)	
Ag-N(1)	2,57(2)	N(1)-Ag-N(16)	156,1(5)
Ag-N(16)	2,38(3)	N(1)-Ag-Ag'	92,5(9)
Ag-Ag'	2,81(2)	N(1)-Ag-Ag''	111,4(2)
Ag-Ag''	2,81(2)	N(16)-Ag-Ag'	64,6(0)
		N(16)-Ag-Ag''	83,5(0)
		Ag'-Ag-Ag''	107,1(8)

Operações de simetria:

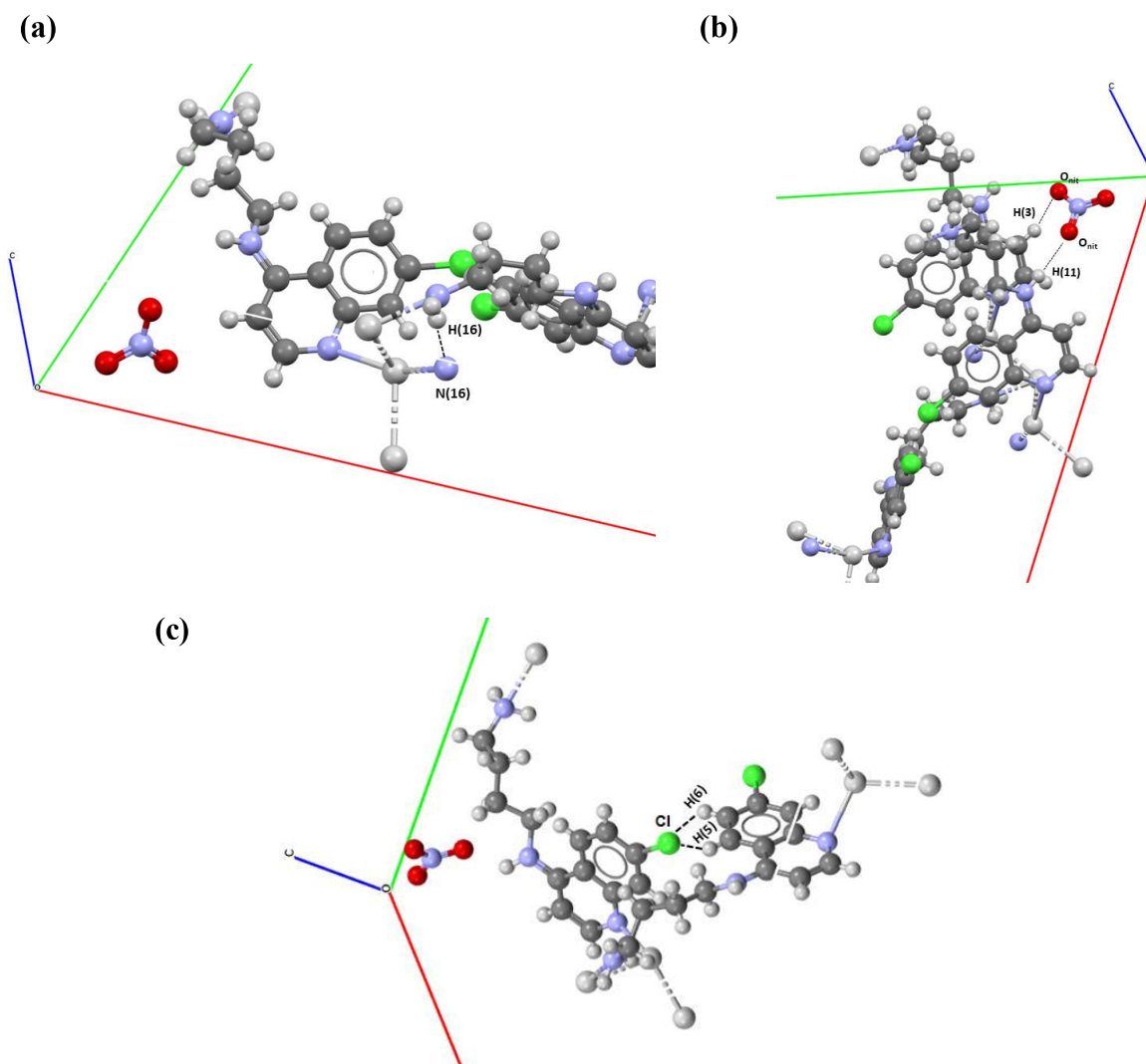
$$\text{Ag} = (x,y,z) \quad \text{Ag}'' = (-2-y, -2-x, -1/2+z) \quad \text{N(16)} = (2/3-x+y, 1/3+y, -7/6+z)$$

$$\text{Ag}' = (-2-y, -2-x, -1/2+z) \quad \text{N(1)} = (x,y,z)$$

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

As interações supramoleculares e cela unitária do complexo Ag-4,7ACQ1,4 estão ilustradas na Figura 100, sendo organizada através de ligações de hidrogênio entre os nitrogênios N(16) e os hidrogênios H(16) com distância de ligação de 2,23(0) Å ao longo do eixo *a* e também entre os oxigênios do íon nitrato, O_{nit}, e os hidrogênios H(11) com distância de ligação de 2,78(7) Å, ao longo do eixo *a*. Além de ligações de hidrogênio não usuais entre cloro e os hidrogênios H(5), com 1,97(4) Å e H(6), com 1,92(3) Å, ao longo do eixo *a* e entre o oxigênio do íon nitrato, O_{nit}, e o hidrogênio H(3) com distância de ligação de 2,92(7) Å ao longo do eixo *b*.

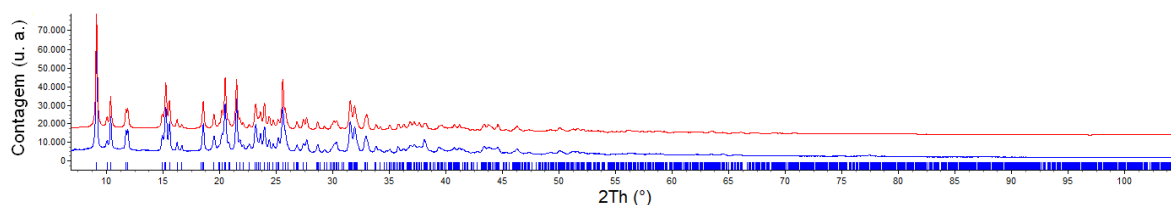
Figura 100 – Representação bidimensional das interações supramoleculares (a), (b) e (c) da estrutura cristalina do composto Ag-4,7ACQ1,4.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

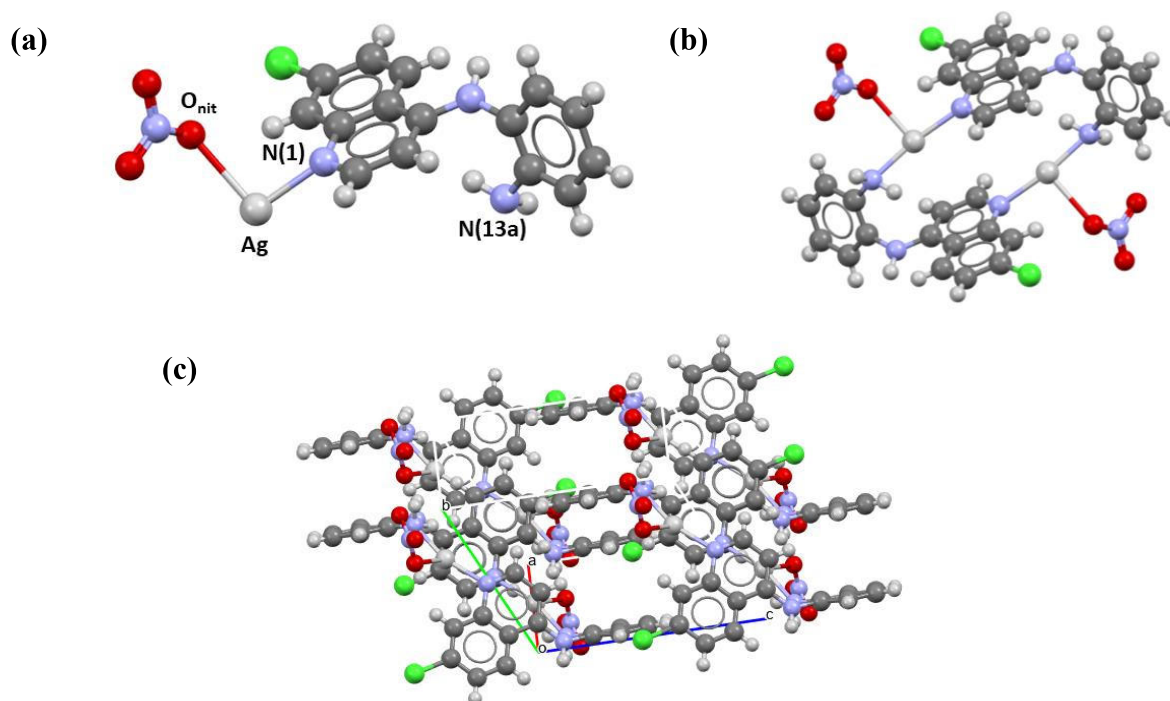
Por fim, a estrutura cristalina do complexo Ag-4,7ACQofen se assemelha a estrutura cristalina do complexo Ag-4,7ACQ1,3, sendo um dímero discreto como apresentado na Figura 102 (b), a unidade assimétrica é composta pelos íons Ag(I) e nitrato e um ligante 4,7-ACQofen, como na Figura 102 (a) e (c). O centro metálico apresenta geometria em forma T, novamente apresentando a coordenação com o íon nitrato e nitrogênios N(1) e N(13a) do ligante 4,7-ACQofen. Na Tabela 56 estão os valores de distância e ângulos de ligação relevantes deste composto.

Figura 101 - Difratoograma, experimental (azul), calculado (vermelho), e planos hkl na parte inferior para o complexo 4,7-ACQofen.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 102 - Unidade assimétrica (a), dímero (b) e célula unitária (c) da estrutura cristalina para o composto 4,7-ACQofen.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Tabela 56 - Distâncias e ângulos de ligação selecionados do Ag-4,7ACQofen.

Distâncias (Å)		Ângulos (°)	
Ag-N(1)	2,18(7)	N(1)-Ag-N(13a)	163,2(4)
Ag-N(13a)	2,08(3)	N(1)-Ag-O _{nit}	97,4(8)
Ag-O _{nit}	2,58(1)	N(15)-Ag-O _{nit}	92,1(3)

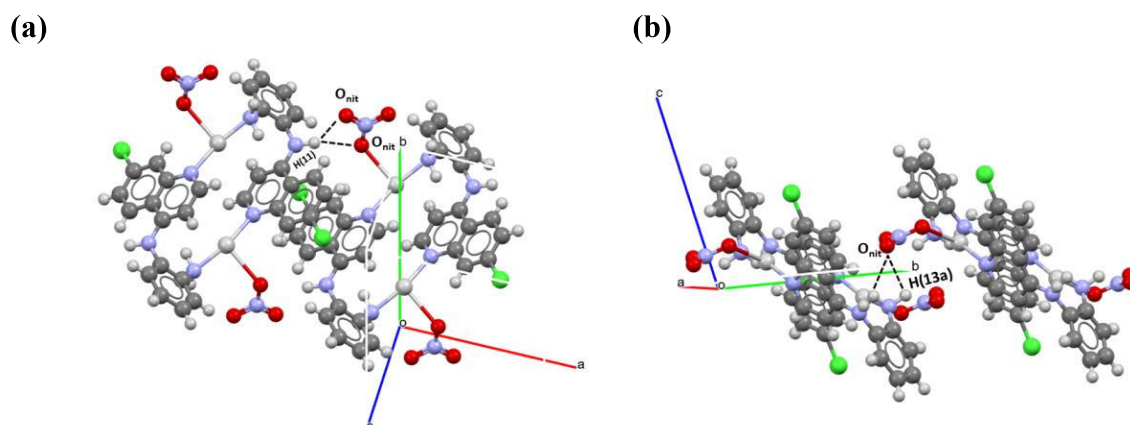
Operações de simetria:

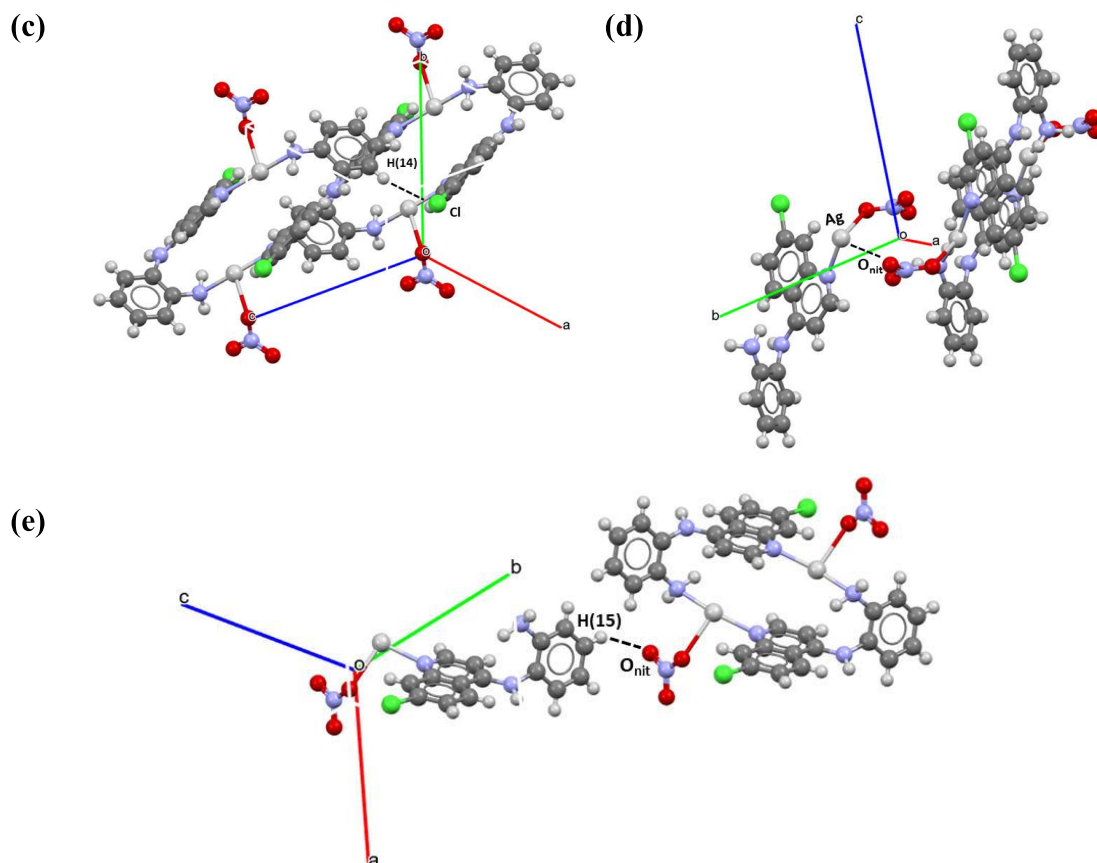
$$\text{Ag} = (x,y,z) \quad \text{N(1)} = (x,y,z) \quad \text{N(13a)} = (-x, 1-y, -z) \quad \text{O}_{\text{nit}} = (x,y,z)$$

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

A estrutura supramolecular do composto Ag-4,7ACQofen é organizada através de ligações de hidrogênio entre os oxigênios do íon nitrato, O_{nit}, e os hidrogênios H(11) e H(13a) com distâncias de ligação de 2,41(7) Å e 2,58(3) Å, ao longo dos eixos *a* e eixo *b*, respectivamente. Na estrutura Ag-4,7ACQofen também foram identificadas ligações de hidrogênio não usuais entre Cl e H(12), com 2,86(9) Å ao longo dos eixos *a* e *c* entre o oxigênio do íon nitrato, O_{nit}, e o hidrogênio aromático H(15), com distância de ligação de 2,52(6) Å. Também podemos destacar interações prata e oxigênio, com 3,04(7) Å classificada como uma interação forte (FIORI *et al.*, 2017) ao longo do eixo *a*. As interações supramoleculares e cela unitária estão ilustradas na Figura 103.

Figura 103 – Representação bidimensional das interações supramoleculares (a), (b), (c), (d) e (e) da estrutura cristalina do complexo Ag-4,7ACQofen.





Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

4.6.5 Condutividade molar

Os valores de condutividade molar ao longo do tempo para os complexos para os compostos Ag-4,7ACQ são coerentes com as fórmulas moleculares e estruturas propostas indicando a proporção 1:1 ($\text{Ag}^+:\text{NO}_3^-$) (VELHO, 2006).

A Tabela 57 apresenta a condutividade dos complexos de Ag(I) 7-cloro-4-aminoquinolínicos solubilizados de DMSO ao longo do tempo, os resultados indicam que os complexos em DMSO se mantêm estáveis durante o intervalo de 24h, tendo variações ao decorrer das medidas, porém sem modificações significativas para a alteração do número de coordenação do centro metálico.

Tabela 57 – Variação da condutividade ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) em relação ao tempo para os complexos de Ag(I). ($1,0\times 10^{-3}$ mol.L⁻¹, DMSO)

	0h	2h	4h	6h	24h
Ag-4,7ACQ1,2	28,0±0,9	29,0±0,3	27±1	27,9±0,9	28,7±0,2
Ag-4,7ACQ1,3	58,9±0,1	56,9±0,3	55,6±0,6	55±2	56,1±0,4
Ag-4,7ACQ1,4	14,53±0,07	18,1±0,5	20,8±0,5	22,8±0,3	29,4±0,3
Ag-4,7ACQofen	42,9±0,6	41,3±0,8	40,4±0,7	40±2	40,1±0,9

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

5 ENSAIOS BIOLÓGICOS

A determinação da concentração inibitória mínima (CIM₉₀), ou seja, a menor concentração do composto capaz de inibir 90% do crescimento bacteriano contra cepas de *Mycobacterium tuberculosis* H₃₇Rv (ATCC 27294) foi determinada através do método *Resazurin microtiter assay* (REMA), utilizando microdiluições em placas de 96 poços e resazurina como revelador da viabilidade celular (PALOMINO *et al.*, 2002). A Tabela 58 apresenta os valores de CIM₉₀ para os compostos apresentados no trabalho e para os compostos de referência.

Ao observar a Tabela 58, nota-se que, dentre os ligantes aminoquinolínicos, existe o aumento de atividade micobactericida com o aumento do espaçamento da cadeia lateral ou com a mudança de uma cadeia lateral alifática para aromática. Vale ressaltar que o composto 4,7-DCQ mostra-se mais eficiente que os compostos 4,7-ACQ1,2 e 4,7-ACQ1,3. Destaca-se também, a molécula 4,7-ACQofen que obteve resultado na mesma ordem de CIM₉₀ que os fármacos de segunda ordem, Ofloxacino, Amicacina e Moxifloxacino.

Tabela 58 – Valores de testes de CIM₉₀ contra *Mycobacterium tuberculosis* para os compostos sintetizados e valores de referência.

Composto	MM (g.mol ⁻¹)	Metal (%)	CIM ₉₀ (mg.L ⁻¹)	CIM ₉₀ (μmol. L ⁻¹)
4,7-DCQ	198,05	0	4,63	23,37
4,7-ACQ1,2	221,68	0	10,42	47,00
4,7-ACQ1,3	253,73	0	9,54	37,61
4,7-ACQ1,4	285,77	0	2,38	8,34
4,7-ACQofen	269,73	0	1,06	3,95
bpy⁽¹⁾	156,19	0	> 25	-
PPh₃⁽³⁾	262,29	0	> 25	-
Cu(NO₃)₂.3H₂O⁽¹⁾	241,60	26,30	15,22	63,00
Cu-4,7DCQ	583,65	10,89	10,14	17,37
Cu-4,7ACQ1,2	728,45	28,57	3,10	4,26
Cu-4,7ACQ1,3	774,56	27,17	3,27	4,23
Cu-4,7ACQ1,4	820,63	25,89	3,00	3,66

Cu-4,7ACQofen	682,02	9,32	1,14	1,68
AgNO₃⁽²⁾	169,87	63,50	12,50	73,60
Ag-4,7DCQ	1149,93	19,06	6,85	12,10
Agbpy-4,7DCQ	524,11	20,58	>25	-
AgPPh₃-4,7DCQ	630,21	17,12	7,43	11,79
Ag-4,7ACQ1,2	391,56	25,58	>25	-
Ag-4,7ACQ1,3	811,17	26,60	>25	-
Ag-4,7ACQ1,4	419,61	23,99	18,73	44,64
Ag-4,7ACQofen	879,20	24,54	8,10	9,22
Isoniazida⁽²⁾	137,14	0	<0,09	<0,66
Rifampicina⁽²⁾	822,94	0	<0,09	<0,11
Ofloxacino⁽²⁾	361,37	0	0,38	1,05
Amicacina⁽²⁾	585,60	0	0,56	0,96
Estreptomicina⁽²⁾	581,57	0	0,27	0,46
Moxifloxacino⁽²⁾	401,43	0	0,62	1,56
Sulfadiazina de prata⁽²⁾	357,00	30,20	7,80	21,80

⁽¹⁾ (NAKAHATA *et al.*, 2018);

⁽²⁾ (SANTOS *et al.*, 2021);

⁽³⁾ (SILVA *et al.*, 2015);

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Em relação aos complexos de Cu(II), é possível afirmar que as estruturas contendo ligantes 7-cloro-4-aminoquinolínicos apresentam resultados na mesma ordem de CIM₉₀ que os fármacos de segunda ordem Ofloxacino, Amicacina e Moxifloxacino. Já o complexo Cu-4,7DCQ apresenta promissora ação bactericida contra cepas de MTB, porém, menos acentuada que o restante dos compostos de coordenação de Cu(II). A ordem de atividade foi de Cu-4,7ACQ1,2 < Cu-4,7ACQ 1,3 < Cu-4,7ACQ14 < Cu-4,7ACQofen. O aumento da atividade para Cu-1,2; Cu-1,3; Cu-14 e Cu-ofen, em ordem crescente, pode estar associada a presença do íon OH⁻ em todos os compostos e a polaridade do esqueleto quinolínico.

Já os complexos de Ag(I) com ligantes quinolínicos apresentaram resultados pouco expressivos de atividade bactericida para cepas MTB, com exceção do complexo Ag-4,7ACQofen que possui promissora ação biológica contra a cepa avaliada. Os compostos Ag-4,7ACQ1,2 e Ag-4,7ACQofen1,3 não foram ativos contra a micobactéria, e os compostos Ag-

4,7DCQ e Ag-4,7ACQofen1,4 são entre 20 a 100 vezes menos ativos que os fármacos de segunda linha expostos na Tabela 58. Novamente, a polaridade e o aumento da cadeia lateral alifática podem ser fatores determinantes para a atividade micobactericida dessa classe de compostos.

Os complexos heterolépticos de Ag(I) demonstram características biológicas distintas, com o composto AgPPh₃-4,7DCQ com uma promissora ação bactericida contra cepas de MTB. A presença do ligante secundário PPh₃ não influencia na eficácia do complexo, uma vez que o composto AgPPh₃-4,7DCQ apresenta valor $\mu\text{mol. L}^{-1}$ similar ao complexo Ag-4,7DCQ contra cepas de MTB. Já o composto Agbpy-4,7DCQ não apresenta atividade nas condições utilizadas no experimento, indicando assim, que a relação atividade composto é influenciada pelos ligantes secundários trifenilfosfina ou 2,2'-bipiridina.

Por fim, outro fator destacado para a atividade biológica dos complexos metálicos estudados, é a relação inversa entre atividade antitubercular para o íon metálico e classe de ligante. Onde, o complexo Ag-4,7DCQ apresenta atividade antimicobactericida mais expressiva quando comparado ao complexo Cu-4,7DCQ e para os ligantes 7-cloro-4-aminoquinolínicos os complexos de Cu(II) mostraram-se mais eficazes quando comparados aos complexos de Ag(I).

6 CONCLUSÃO

O presente trabalho descreveu a síntese, caracterização e estudo da atividade biológica de derivados quinolínicos e complexos de Cu(II) e Ag(I) divididos em duas classes. A classe de compostos orgânicos é composta pela 4,7-dicloroquinolina, 4,7-DCQ; obtida comercialmente e seus derivados diamínicos, sintetizados ao longo do mestrado, sendo estes N¹-(7-cloroquinolin-4-il)etano-1,2-diamina (4,7-ACQ1,2), N¹-(7-cloroquinolin-4-il)propano-1,3-diamina monoidratada (4,7-ACQ1,3), N¹-(7-cloroquinolin-4-il)butano-1,4-diamina diidratada (4,7-ACQ1,4) e N¹-(7-cloroquinolin-4-il)benzeno-1,2-diamina (4,7-ACQofen). A primeira classe de compostos de coordenação é composta por complexos de cobre(II) e complexos de prata(I) com derivados quinolínicos, sendo estes Cu-4,7DCQ; Cu-4,7ACQ1,2; Cu-4,7ACQ1,3; Cu-4,7ACQ1,4; Cu-4,7ACQofen; Ag-4,7DCQ; Ag-4,7ACQ1,2; Ag-4,7ACQ1,3; Ag-4,7ACQ1,4 e Ag-4,7ACQofen. E a segunda classe composta por complexos heterolépticos de prata(I) contendo os ligantes 4,7-DCQ e bpy ou PPh₃, sendo estes, Agbpy-4,7DCQ e AgPPh₃-4,7DCQ. Todavia, não foi possível obter os complexos Cubpy-4,7DCQ e CuPPh₃-4,7DCQ por meio das rotas sintéticas propostas na execução desse trabalho.

Em relação aos complexos sintetizados, por meio dos resultados da análise elementar é possível afirmar que a proporção Metal/Ligante aminoquinolínico e complexos heterolépticos é 1:1 (M:L) e 1:1:1 (M:L:L), com exceção aos compostos Ag-4,7DCQ; Cu-4,7DCQ e Cu-4,7ACQofen com a proporção 1:2 (M:L).

Foram utilizadas as técnicas de difração de raios X para a elucidação estrutural dos compostos 4,7-ACQofen, Cu-4,7DCQ, CuPPh₃-4,7DCQ, Ag-4,7DCQ, Agbpy-4,7DCQ e AgPPh₃-4,7DCQ via monocristal e para Cu-4,7ACQ1,2; Ag-4,7ACQ1,2; Ag-4,7ACQ1,3; Ag-4,7ACQ1,4 e Ag-4,7ACQofen por policristais. Destacando que todas as estruturas cristalinas apresentadas neste trabalho são inéditas.

Importante ressaltar que, mesmo que ainda não se tenha obtido a estrutura cristalina de todos os compostos, os resultados da análise elementar, condutividade e das técnicas espectroscópicas de IV, Raman e UV-VIS realizadas, corroboram as fórmulas moleculares: C₁₁H₁₂ClN₃ (4,7-ACQ1,2), C₁₂H₁₆ClN₃O (4,7-ACQ1,3), C₁₃H₂₀ClN₃O₂ (4,7-ACQ1,4), [Cu₂(OH)₂(NO₃)₂(C₁₂H₁₄ClN₃)₂].H₂O (Cu-4,7ACQ1,3), [Cu₂(OH)₂(NO₃)₂(C₁₃H₁₆ClN₃)₂].2H₂O (Cu-4,7ACQ1,4), [Cu₂(OH)₂(C₁₅H₁₂ClN₃)₂](NO₃)₂ (Cu-4,7ACQofen). Enfatizando que todos os complexos sintetizados são inéditos.

Finalmente, os 17 compostos testados apresentaram atividade contra *Mycobacterium tuberculosis*, *in vitro*, distintas, sendo os compostos 7-cloro-4-aminoquinolínicos e complexos de Cu(II) mais ativos que os compostos de coordenação de Ag(I).

Os complexos de Cu(II), com exceção do Cu-4,7DCQ, possuem atividade semelhantes aos fármacos de segunda ordem empregados atualmente na terapia, os quais foram utilizados como controle do experimento e melhores resultados do que os respectivos ligantes. No entanto, os resultados dos compostos de coordenação de Ag(I) derivados de 4-aminoquinolinas não foram promissores, apresentando resultados menos expressivos que os valores obtidos para os ligantes livres e fármacos renomados, também testados, exceto para o composto Ag-4,7ACQofen, que possui atividade micobactericida na mesma ordem que os fármacos de segunda ordem.

Já os compostos Ag-4,7DCQ; Agbpy-4,7DCQ e AgPPh₃-4,7DCQ; demonstraram uma interessante relação entre ligante secundário e atividade antitubercular, com uma ordem de influência crescente, bpy < 4,7-DCQ < PPh₃. O composto Agbpy-4,7DCQ foi inativo, Ag-4,7DCQ e AgPPh₃-4,7DCQ vinte vezes menos ativo comparados aos fármacos de segunda ordem, onde a presença do ligante secundário pode ser um fator determinante para a ação farmacológica para os complexos 4,7-dicloroquinolínicos.

Como conclusão, os resultados preliminares dos compostos da classe Cu-4,7ACQ; Ag-4,7ACQofen mostraram que o complexos de Cu(II) e Ag(I) com ligantes derivados do núcleo 4-aminoquinolínico tem grande potencial como protótipo de fármaco para o tratamento da tuberculose. Além disso, é possível confirmar o sinergismo metal-fármaco, através do aumento da atividade do ligante causado pela complexação com centros metálicos de Cu(II) e Ag(I).

6.1 PERSPECTIVAS

Como perspectiva, pretende-se realizar ensaios de citotoxicidade e comparar os resultados entre os ligantes e os seus respectivos complexos perante aos medicamentos de referência, finalizar a caracterização química dos compostos obtidos, via TG/DTA e MS, para redação de artigos científicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADDISON, A. W. *et al.* Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen-sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate. **Dalton Trans.**, Reino Unido, v. 7, [s. n.], p. 1349–1356, jan. 1984.
- AGUIRRE, J. M.; GUTIÉRREZ, A.; GIRALDO, O. Simple Route for the Synthesis of Copper Hydroxy Salts. **Article J. Braz. Chem. Soc.**, Campinas, v. 22, n. 3, p. 546-551, nov. 2011.
- ALI, U. *et al.* Facile synthesis, solubilization studies and anti-inflammatory activity of amorphous zinc(Ii) centered aldimine complexes. **Rev. Roum. Chim.**, Bucareste, v. 65, n. 10, p. 929–941, fev. 2020.
- AMARAL, T. C. *et al.* Silver(I) and zinc(II) complexes with symmetrical cinnamaldehyde Schiff base derivative: Spectroscopic, powder diffraction characterization, and antimycobacterial studies. **Polyhedron**, Amsterdã, v. 146, [s. n.], p. 166–171, maio 2018.
- ANDREJEVIC, T. P. *et al.* Silver(i) complexes with different pyridine-4,5-dicarboxylate ligands as efficient agents for the control of cow mastitis associated pathogens. **Dalton Trans.**, Reino Unido, v. 49, n. 18, p. 6084–6096, abr. 2020.
- ANDRIES, K. *et al.* A diarylquinoline drug active on the ATP synthase of Mycobacterium tuberculosis. **Science**, Washington, v. 307, n. 5707, p. 223–227, jan. 2005.
- ANTINARELLI, L. M. R. *et al.* Increase of leishmanicidal and tubercular activities using steroids linked to aminoquinoline. **Org. Med. Chem. Lett.**, Nova York, v. 2, n. 16, [s. p.], maio 2012.
- ATKINS, P. **Inorganic chemistry**. 5. ed. Oxford: Oxford University Press, 2010.
- BACELAR, A. *et al.* **Ministério da Saúde. Manual de recomendações para o controle da Tuberculose no Brasil**. 2. ed., Brasília: Ministério da Saúde, 2019.
- BARANOVA, K. F. *et al.* Dinuclear silver(I) nitrate complexes with bridging bisphosphinomethanes: Argentophilicity and luminescence. **Crystals**, Basileia, v. 10, n. 10, p. 1–15, set. 2020.
- BARREIRO, E. *et al.* Synthesis and Characterization of Triphenylphosphinesilver(I) Sulfanylcarboxylates of Types [(AgPPh₃)(HL)] and [Ag(PPh₃)₃(HL)]. **Z. Anorg. Allg. Chem.**, Weinheim, v. 633, [s. n.], p. 795-801, abr. 2007.
- BARDÓCZ, S. Polyamines in food and their consequences for food quality and human health. **Trends Food Sci. Technol.**, Amsterdã, v. 6, [s. n.], p. 341-346, out. 1995.
- BARNES, N. *et al.* The Copper-transporting ATPases, Menkes and Wilson Disease Proteins, Have Distinct Roles in Adult and Developing Cerebellum. **J. Biol. Chem.**, Rockville, v. 280, n. 10, p. 9640–9645, mar. 2005.
- BARREIRO, E. *et al.* Heteronuclear gold(i)–silver(i) sulfanylcarboxylates: synthesis, structure and cytotoxic activity against cancer cell lines. **J. Inorg. Biochem.**, Amsterdã, v. 131, [s. n.], p. 68-75, fev. 2014.

- BASAK, A. *et al.* Synthetically Tuning the 2-Position of Halogenated Quinolines: Optimizing Antibacterial and Biofilm Eradication Activities via Alkylation and Reductive Amination Pathways. **Chem. Eur. J.**, Alemanha, v. 22, n. 27, p. 9181–9189, jun. 2016.
- BERNERS-PRICE, S. J. *et al.* Copper(I) complexes with bidentate tertiary phosphine ligands: solution chemistry and antitumor activity. **Inorg. Chem.**, Washington, v. 26, n. 20, p. 3383–3387, out. 1987.
- BERRY, M. D. *et al.* Pharmacology of human trace amine-associated receptors: Therapeutic opportunities and challenges. **Pharmacol. Ther.**, Amsterdã, v. 180, [s. n.], p. 161–180, fev. 2017.
- BHATTARAI, Y. *et al.* Gut Microbiota-Produced Tryptamine Activates an Epithelial G-Protein-Coupled Receptor to Increase Colonic Secretion. **Cell Host Microbe.**, Massachusetts, v. 23, [s. n.], p. 775–785, jun. 2018.
- BOLBOACA, M.; KIEFER, W.; POPP, J. Fourier transform Raman and surface-enhanced Raman spectroscopy of some quinoline derivatives. **J. Raman Spectrosc.**, Nova Jersey, v. 33, n. 3, p. 207–212, mar. 2002.
- BOSAK, A. *et al.* Structural aspects of 4-aminoquinolines as reversible inhibitors of human acetylcholinesterase and butyrylcholinesterase. **Chem. Biol. Interact.**, Amsterdã, v. 308, [s. n.], p. 101–109, ago. 2019.
- BRAY, P. G.; HAWLEY, S. R.; WARD, S. A. 4-Aminoquinoline resistance of *Plasmodium falciparum*: insights from the study of amodiaquine uptake. **Mol. Pharmacol.**, Rockville, v. 50, n. 6, p. 1551–8, dez. 1996.
- CAPPELLETTY, D. M.; RYBAK, M. J. Comparison of Methodologies for Synergism Testing of Drug Combinations against Resistant Strains of *Pseudomonas aeruginosa*. **Antimicrob. Agents Chemother.**, Washington, v. 40, n. 3, p. 677–683, mar. 1996.
- CARDINI, G. *et al.* A density functional study of the SERS spectra of pyridine adsorbed on silver clusters. **Theor. Chem. Acc.**, Berlim, v. 117, n. 3, p. 451–458, mar. 2007.
- CARMO, A. M. L. *et al.* Synthesis of 4-aminoquinoline analogues and their platinum(II) complexes as new antileishmanial and antitubercular agentes. **Biomed. Pharmacother.**, Amsterdã, v. 65, [s. n.], p. 204–209, jun. 2011.
- CHAKRAVORTY, A.; BASU, S. Visible Absorption Spectra of Copper-ethylene-diamine-bis(acetylacetonate) in the Crystalline State. **Nature**, Reino Unido, v. 184, n. 4679, p. 50–51, jul. 1959.
- CHENNAMANENI, N. K. *et al.* Isoquinoline-based analogs of the cancer drug clinical candidate tipifarnib as anti-*Trypanosoma cruzi* agents. **Bioorg. Med. Chem. Lett.**, Amsterdã, v. 19, [s. n.], p. 6582–6684, dez. 2009.
- CHETAN, B. B., *et al.* Design, synthesis and anticancer activity of piperazine hydroxamates and their histone deacetylase (HDAC) inhibitory activity. **Bioorg. Med. Chem. Lett.**, Amsterdã, v. 20, n. 13, p. 3906–3910, jul. 2010.
- CHU, Q.; SWENSON, D. C.; MACGILLIVRAY, L. R. A single-crystal-to-single-crystal transformation mediated by argentophilic forces converts a finite metal complex into an infinite coordination network. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, Hoboken, v. 44, [s. n.], p. 3569–3572, jun. 2005.

- COELHO, A. A. Indexing of powder diffraction patterns by iterative use of singular value decomposition. **J. Appl. Cryst**, Nova Jersey, v. 36, [s. n.], p. 86-95, fev. 2003.
- COELHO, A. A. Whole-profile structure solution from powder diffraction data using simulated annealing. **J. Appl. Cryst**, Nova Jersey, v. 33, [s. n.], p. 899-908, jun. 2000.
- CONSTABLE, E. C.; HOUSECROFT, C. E. The Early Years of 2,2'-Bipyridine - A Ligand in Its Own Lifetime. **Molecules**, Basel, v. 24, n. 21, p. 1-38, out. 2019.
- CORREIA, Fábio C. *et al.* Synthesis and characterization of a new semiconductor oligomer having quinoline and fluorene units. **J. Braz. Chem. Soc.**, Campinas, v. 26, n. 1, p. 84-91, jan. 2015.
- COTTON, F. A.; WILKINSON, G. **Advanced Inorganic Chemistry: a comprehensive text**. 5. ed. Nova York: John Wiley & Sons, 1988.
- CRUZ JÚNIOR, J. W. **Complexos fosfínicos de rutênio contendo os ligantes nitro, nitrosilo ou piridinas, com atividades antitumorais e antituberculose**. 2010 (Mestrado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.
- CUIN, A. *et al.* 6-Mercaptopurine complexes with silver and gold ions: anti-tuberculosis and anti-cancer activities. **Biomed. Pharmacother**, Amsterdã, v. 65, [s. n.], p. 334-338, ago. 2011.
- SILVA, C. *et al.* Pyrazolyl Pd(II) complexes containing triphenylphosphine: Synthesis and antimycobacterial activity. **Polyhedron**, Amsterdã, v. 100, [s. n.], p. 10-16, nov. 2015.
- DAI, L. *et al.* Two novel one-dimensional α -keggin-based coordination polymers with argentophilic $\{Ag_3\}^{3+}/\{Ag_4\}^{4+}$ clusters. **CrystGrowthDes**, Washington, v. 9, [s. n.], p. 2110-2116, mar. 2009.
- DAMMAK, K. *et al.* Antiproliferative Homoleptic and Heteroleptic Phosphino Silver(I) Complexes: Effect of Ligand Combination on Their Biological Mechanism of Action. **Molecules**, Basel, v. 25, [s. n.], p. 1-23, nov. 2020.
- DAS, S. K.; RAY, K. Wilson's disease: an update. **Nat. Clin. Pract. Neurol.**, Reino Unido, v. 2, [s. n.], p. 482-493, set. 2006.
- PEREIRA, C. S. *et al.* A Novel Hybrid of Chloroquine and Primaquine Linked by Gold(I): Multitarget and Multiphase Antiplasmodial Agent. **ChemMedChem**, Weinheim, v. 16, n. 4, p. 662-678, fev. 2021.
- DEWICK, P. M. **Medicinal Natural Products**. 2. Ed. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2002.
- SANTOS, P. V. P. *et al.* Promising Ag(I) complexes with N-acylhydrazones from aromatic aldehydes and isoniazid against multidrug resistance in tuberculosis. **J. Mol. Struct.**, Amsterdã, v. 1234, [s. n.], [s. p.], jun. 2021.
- ELWELL, C. E. *et al.* Copper-Oxygen Complexes Revisited: Structures, Spectroscopy, and Reactivity. **Chem. Rev.**, Washington, v. 117, n. 3, p. 2059-2107, jan. 2017.
- FALZON, D. *et al.* Resistance to fluoroquinolones and second-line injectable drugs: Impact on multidrug-resistant TB outcomes. **Eur. Respir. J.**, Lausanne, v. 42, n. 1, p. 156-168, out. 2013.

- FEAZELL, R. P.; CARSON, C. E.; KLAUSMEYER, K. K. Variability in the structures of luminescent [2-(aminomethyl)pyridine] silver(I) complexes: Effect of ligand ratio, anion, hydrogen bonding, and π -stacking. **EurJIC**, Weinheim, n. 16, p. 3287–3297, ago. 2005.
- FERNANDES, F. S. *et al.* Anthelmintic effects of alkylated diamines and amino alcohols against *Schistosoma mansoni*. **BioMed. Res. Int.**, Londres, v. 2013, [s. n.], p. 1-9, ago. 2013.
- FERNANDES, R. F. *et al.* Vibrational spectroscopic study of some quinoline derivatives. **Vib. Spectrosc.**, Amsterdã, v. 86, p. 128–133, set. 2016.
- FESTA, R. A.; THIELE, D. J. Copper: An essential metal in biology. **Curr. Biol.**, Amsterdã, v. 21, n. 21, p. 877–883, nov. 2011.
- FIELD, M. Intestinal ion transport and the pathophysiology of diarrhea. **J. Clin. Invest.**, Michigan, v. 111, [s. n.], p. 931–943, abr. 2003.
- FIORI, A. T. M. *et al.* Synthesis, crystallographic studies, high resolution mass spectrometric analyses and antibacterial assays of silver(I) complexes with sulfisoxazole and sulfadimethoxine. **Polyhedron**, Amsterdã, v. 121, [s. n.], p. 172-179, jan. 2016.
- FOWLIE, W. **Rimbaud e Jim Morrison**: os poetas rebeldes. 1. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2005.
- FOX, C. L.; MODAK, S. M. Mechanism of Silver Sulfadiazine Action on Burn Wound Infections. **Antimicrob. Agents Chemother.**, Washington, v. 5, n. 6, p. 582-588, jun. 1974.
- FOX JR, C. L. Topical therapy and the development of silver sulfadiazine. **Surg. Gynecol. Obstet.**, Washington, v. 157, n. 1, p. 82-88, jul. 1983.
- FREI, A. *et al.* Metal complexes as a promising source for new antibiotics. **Chem. Sci.**, Londres, v. 11, n. 10, p. 2627-2639, mar. 2020.
- FULMER, G. R. *et al.* NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist. **Organometallics**, Washington, v. 29, n. 9, p. 2176–2179, abr. 2010.
- GABBIANI, C. *et al.* Outstanding plasmodicidal properties within a small panel of metallic compounds: Hints for the development of new metal-based antimalarials. **J. Inorg. Biochem.**, Amsterdã, v. 103, n. 2, p. 310–312, fev. 2009.
- GAO, J.; WOOLLEY, F. R.; ZINGARO, R. A. In vitro anticancer activities and optical imaging of novel intercalative non-cisplatin conjugates. **J. Med. Chem.**, Washington, v. 48, n. 23, p. 7192–7197, nov. 2005.
- GEDDES, A. L.; BOTTGER, G. L. The Infrared Spectra of Silver-Ammine Complexes. **Inorg. Chem.**, Washington, v. 8, p. 802-807, abr. 1969.
- WHO. **GLOBAL TUBERCULOSIS REPORT 2021**. Geneva: World Health Organization, 2021.
- HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L. **Inorganic chemistry**: principles of structure and reactivity. 4. ed. Nova York: HarperCollins College Publishers, 1993.
- IWATA, S. Structure and Function of Bacterial Cytochrome c Oxidase. **J. Biochem.**, Oxford, v. 123, n. 3, p. 369-375, mar. 1998.
- JAMALI, A. A.; TAVAKOLI, A.; DOLATABADI, J. E. N. Analytical overview of DNA interaction with Morin and its metal complexes. **EFFoST**, Nova York, v. 235, [s. n.], p. 367-373, jul. 2012.

- JENKINS, T. A. et al. Influence of Tryptophan and Serotonin on Mood and Cognition with a Possible Role of the Gut-Brain Axis. **Nutrients**, Basel, v. 8, n. 1., p. 1-15, jan. 2016.
- JOULE, J. A.; KEITH, M. **Heterocyclic Chemistry**. 5. Ed. Nova Jersey: Wiley-Blackwell, 2010.
- JUDGE, V.; NARASIMHAN, B.; AHUJA, M. Isoniazid: the magic molecule. **Med. Chem. Res.**, Berlim, v. 21, [s. n.], p. 3940–3957, jan. 2012.
- JUNG, W. K. et al. Antibacterial activity and mechanism of action of the silver ion in *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. **Appl. Environ. Microbiol.**, Washington, v. 74, n. 7, p. 2171-2178, abr. 2008.
- KARAAĞAÇ, D. et al. One dimensional coordination polymers: Synthesis, crystal structures and spectroscopic properties. **J. Mol. Struct.**, Amsterdã, v. 1123, p. 327–334, nov. 2016.
- KATRITZKY, A. R. et al. **Handbook of Heterocyclic Chemistry**. 3. Ed. Amsterdã: Elsevier, 2010.
- KATUGAMPALA, S. et al. Synthesis, Characterization, and Antimicrobial Activity of Novel Sulfonated Copper-Triazine Complexes. **Bioinorg. Chem. Appl.**, Israel, v. 2018, [s. n.], [s. p.], ago. 2018.
- KATZUNG, B. G. **Basic & clinical pharmacology**. Nova York: McGraw-Hill, 2001.
- KERAVEC, J.; MOORE, T. **Tuberculose multirresistente**: Guia de vigilância epidemiológica. 1. Ed., Secretaria de Vigilância em Saúde, 2007.
- KERI, R. S.; PATIL, S. A. Quinoline: A promising antitubercular target. **Biomed. Pharmacother.**, Amsterdã, v. 68, n. 8, p. 1161-1175, out. 2014.
- KESHAVJEE, S.; FARMER, P. E. Tuberculosis, Drug Resistance, and the History of Modern Medicine. **N. Engl. J. Med.**, Massachusetts, v. 367, n. 10, p. 931–936, set. 2012.
- KHAN, M. Z.; NAWAZ, W. The emerging roles of human trace amines and human trace amine-associated receptors (hTAARs) in central nervous system. **Biomed. Pharmacother.**, Amsterdã, v. 83, [s. n.], p. 439–449, out. 2016.
- KHARADI, G. J. Effect of substituent of terpyridines on the in vitro antioxidant, antitubercular, biocidal and fluorescence studies of copper(II) complexes with clioquinol. **Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.**, Amsterdã, v. 117, [s. n.], p. 662–668, jan. 2014.
- KHLOBYSTOV, A. N. et al. Supramolecular design of one- dimensional coordination polymers based on silver(I) complexes of aromatic nitrogen-donor ligands. **Coord. Chem. Rev.**, Amsterdã, v. 222, [s. n.], p. 155-192, nov. 2001.
- KLASEN, H. J. A historical review of the use of silver in the treatment of burns. II. Renewed interest for silver. **Burns**, Amsterdã, v. 26, [s. n.], p. 131-138, mar. 2000.
- KOMARNICKA, U. K. et al. Phosphine derivatives of sparfloxacin–Synthesis, structures and in vitro activity. **J. Mol. Struct.**, Amsterdã, v. 1096, [s. n.], p. 55-63, set. 2015.
- KOUL A. et al. Diarylquinolines target subunit c of mycobacterial ATP synthase. **Nat. Chem. Biol.**, Londres, v. 3, n. 6, p. 323–324, jun. 2007.
- KOUZNETSOV, V. V. et al. Synthesis and antifungal activity of diverse C-2 pyridinyl and pyridinylvinyl substituted quinolones. **Bioorg. Med. Chem.**, Amsterdã, v. 20, n. 21, p. 6506-6512, nov. 2012.

- KUMAR, R. *et al.* Mixed ligand Cu(II) complexes: Square pyramidal vs trigonal bipyramidal with the pyrrole-based dipodal ligand having hydrogen bond acceptors. **J. Mol. Struct.**, Amsterdã, v. 1195, [s. n.], p. 1–9, nov. 2019.
- LEMIRE, J. A.; HARRISON, J. J.; TURNER, R. J. Antimicrobial activity of metals: mechanisms, molecular targets and applications. **Nature Reviews Microbiology**, Reino Unido, v. 11, n. 6, p. 371–384, maio 2013
- LEE, J. D. **Concise inorganic chemistry**. 4. Ed. Londres: Chapman & Hall, 1991.
- LI, J. *et al.* Two Cu(II)-triadimenol complexes as potential fungicides: synergistic actions and DFT calculations. **RSC Advances**, Londres, v. 8, n. 6, p. 2933–2940, jan. 2018.
- LIMA, A. S.; GLÓRIA, M. B. A. Aminas bioativas em alimentos. **SBCTA**, Campinas, São Paulo, v. 33, [s. n.], p. 70-79, abr. 1999.
- LINDEMOSE, S.; NIESEN, P.E.; MOLLEGARD, N. E. Polyamines preferentially interact with bent adenine tracts in double-stranded DNA. **Nucleic Acids Res.**, Oxford, v. 33, n. 6 p. 1790- 1803, mar. 2005.
- LIPPERT, B. **CISPLATIN - Chemistry and Biochemistry of a Leading Anticancer Drug**. Weinheim: WILEY-VCH, 1999.
- LOBANA, T. S. *et al.* Heterocyclic-2- thione derivatives of silver(I): synthesis, spectroscopy and structures of mono- and di- nuclear silver(I) halide complexes. **J. Organomet. Chem.**, Amsterdã, v. 745/746, [s. n.], p. 460-469, nov. 2013.
- MA, X.; ZHOU, W.; BRUN, R. Synthesis in vitro antitrypanosomal and antibacterial activity of phenoxy, phenylthio or benzyloxy substituted quinolones. **Bioorg. Med. Chem. Lett.**, Amsterdã, v. 19, [s. n.], p. 986-989, fev. 2009.
- MANDELL, G. L.; BENNETT, J. E.; DOLIN, R. **Mandell, Douglas, and Bennett's principles and practice of infectious diseases**. Amsterdã: Churchill Livingstone/Elsevier, 2010.
- MARAIS, B. J.; PAI, M. Recent advances in the diagnosis of childhood tuberculosis. **Arch. Dis. Child.**, London, v. 92, n. 5, p. 446-452, maio 2007.
- MARIEB, E. **Human anatomy & physiology**. São Francisco: Benjamin Cummings. 2001.
- MARIS, S. *et al.* Solution Studies of Copper(II) Complexes as a Contribution to the Study of the Active Site of Galactose Oxidase. **J. Braz. Chem. Soc.**, Campinas, v. 15, n. 6, dez. 2004.
- MARTINEZ, C. R.; IVERSON, B. L. Rethinking the term “pi-stacking”. **Chem. Sci.**, Londres, v. 3, [s. n.], p. 2191–2201, abr. 2012.
- MARY, Y. S. *et al.* Vibrational spectroscopic studies and ab initio calculations of 5-nitro-2-(p-fluorophenyl)benzoxazole. **Spectrochim. Acta A**, Amsterdã, v. 71, n. 2, p. 566–571, nov. 2008.
- MARZANO, C. *et al.* Copper complexes as anticancer agents. **Anticancer Agents Med Chem.**, Sharjah, v. 9, n. 2, p. 185-211, fev. 2009.
- MATT, U. *et al.* Chloroquine enhances the antimycobacterial activity of isoniazid and pyrazinamide by reversing inflammation-induced macrophage efflux. **Int. J. Antimicrob. Agents**, Amsterdã, v. 50, n. 1, p. 55–62, jul. 2017.
- MCDOWELL, L. R. **Minerals in Animal and Human Nutrition**. 1. Ed., Londres: Academic Press, 1992.

- MCWHINNIE, W. R.; MILLER, J. D. The chemistry of complexes containing 2,20-bipyridyl, 1, 10-phenanthroline, or 2,20,60,2''-terpyridyl as ligands. **Adv. Inorg. Chem. Radiochem.**, Amsterdã, v. 12, [s. n.], p. 135–215, jul. 1970.
- MENDONÇA, A. C. **Atividade antioxidante de poliaminas e comparações com produtos naturais e sintéticos**. 2009 (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Faculdade de Farmácia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.
- MESSERSCHMID, A. Blue Cooper Oxidases. **Adv. Inorg. Chem.**, Amsterdã, v. 40, [s. n.], p. 121-185, dez. 1993.
- MIJNENDONCKX, K. *et al.* Antimicrobial silver: uses, toxicity and potential for resistance. **Biomaterials**, Berlim, v. 26, n. 4, p. 609-621, jun. 2013.
- MISHRA, R. *et al.* Targeting redox heterogeneity to counteract drug tolerance in replicating Mycobacterium tuberculosis. **Sci. Transl. Med.**, Washington, v. 11, n. 518, p. 1-14, nov. 2019.
- MITINI-NKHOMA, S. C. *et al.* **Something Old, Something New: Ion Channel Blockers as Potential Anti-Tuberculosis Agents**. Lausanne: Frontiers Media S.A., 2021.
- MORZYK-OCIEPA, B. *et al.* Platinum(II) and copper(II) complexes of 7-azaindole-3-carboxaldehyde: crystal structures, IR and Raman spectra, DFT calculations and in vitro antiproliferative activity of the platinum(II) complex. **Inorg. Chim. Acta**, Amsterdã, v. 490, [s. n.], p. 68–77, maio 2019.
- NAKAHATA, D. H. *et al.* Sulfonamide-containing copper(II) metallonucleases: Correlations with in vitro antimycobacterial and antiproliferative activities. **J. Inorg. Biochem.**, Amsterdã, v. 187, p. 85–96, out. 2018.
- NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**. 6. Ed. EUA: Wiley, 2009.
- NAVARRO, M. *et al.* Toward a novel metal-based chemotherapy against tropical diseases. 7. Synthesis and in vitro antimalarial activity of new gold-chloroquine complexes. **J. Med. Chem.**, Washington, v. 47, n. 21, p. 5204–5209, out. 2004.
- NEWTON, S. M. *et al.* Paediatric tuberculosis. **Lancet. Infect. Dis.**, Amsterdã, v. 8, n. 8, p. 498-510, ago. 2008.
- OKUNIEWSKI, A. *et al.* Coordination polymers and molecular structures among complexes of mercury(II) halides with selected 1-benzoylthioureas. **Polyhedron**, Amsterdã, v. 90, p. 47–57, abr. 2015.
- ORVIG, C.; ABRAMS, M. J. Medicinal Inorganic Chemistry: Introduction. **Chem. Rev.**, Washington, v. 9, n. 9, p. 2201-2203, set. 1999.
- PALENCIA, M. Functional transformation of Fourier-transform mid-infrared spectrum for improving spectral specificity by simple algorithm based on wavelet-like functions. **J. Adv. Res.**, Amsterdã, v. 14, p. 53–62, nov. 2018.
- PALOMINO, J. C. *et al.* Microtiter Assay Plate: Simple and Inexpensive Method for Detection of Drug Resistance in *Mycobacterium Tuberculosis*. **Antimicrob. Agents Chemother.**, Washington, v.46, [s. n.], p. 2720-2722, ago. 2002.
- PEASE, C. *et al.* Efficacy and completion rates of rifapentine and isoniazid (3HP) compared to other treatment regimens for latent tuberculosis infection: a systematic review with network meta-analyses. **BMC Infect. Dis.**, Reino Unido, vol. 17, n. 265, p. 3-11, abr. 2017.

- PIVETTA, T. *et al.* Synthesis, structural characterization, formation constants and in vitro cytotoxicity of phenanthroline and imidazolidine-2-thione copper(II) complexes. **J. Inorg. Bio.**, Amsterdã, v. 105, [s. n.], p. 329-338, mar. 2011.
- PODUNAVAC-KUZMANOVIĆ, S. O.; CVETKOVIĆ, D. M.; VOJINOVIĆ, L. S. Synthesis physico-chemical characterization and biological activity of 2-Aminobenzimidazole complexes with diferente metal ions. **APTEFF**, Reino Unido, v. 35, n. 35, jul. 2004.
- RALAMBOMANANA, D. A. *et al.* Synthesis and antitubercular activity of ferrocenyl diaminoalcohols and diamines. **Bioorg. Med. Chem.**, Amsterdã, v. 16, [s. n.], p. 9546-9553, nov. 2008.
- RAMIREZ-LAPAUSA, M; MENENDEZ-SALDANA, A; NOGUERADO-ASENSIO, A. Extrapulmonary tuberculosis: an overview. **Rev. Esp. Sanid. Penit.**, Espanha, v. 17, n. 1, p. 3-11, jan. 2015.
- RESENDE, L. S. O.; SANTOS-NETO, E. T. dos. Fatores de risco associados às reações adversas a medicamentos antituberculose. **J. Bras. Pneumol.**, Brasília, v. 41, n. 1, p. 77-89, jan. 2015.
- REZENDE JR, C. O. *et al.* Synthesis and Antibacterial Activity of Alkylated Diamines and Amphiphilic Amides of Quinic Acid Derivatives. **Chem. Biol. Drug Des.**, Nova York, v. 86, n. 3, p. 344-350, jan. 2015.
- REZENDE JR, C. O. *et al.* Preparation and antitubercular activity of lipophilic diamines and amino alcohols. **Mem. Inst. Oswaldo Cruz**, Rio de Janeiro, v. 104, n. 5, p. 703-705, ago. 2009.
- RIGAKU OXFORD DIFFRACTION. **CrysAlisPro**; Agilent Technologies inc.: Yarnton, Oxfordshire, Reino Unido, 2020.
- ROSIK, D.; OKUNIEWSKI, A.; CHOJNACKI, J. Novel complexes possessing Hg-(Cl, Br, I)···O[dbnd]C halogen bonding and unusual Hg₂S₂(Br/I)₄ kernel. The usefulness of τ₄' structural parameter. **Polyhedron**, Amsterdã, v. 146, p. 35-41, maio 2018.
- RUSSELL, A. D.; HUGO, W. B. Antimicrobial activity and action of silver. **Prog. Med. Chem.**, Amsterdã, v. 31, [s. n.], p. 351-370, jun. 1994.
- RUSTOMJEE R. *et al.* Early bactericidal activity and pharmacokinetics of the diarylquinoline TMC207 in treatment of pulmonary tuberculosis. **Antimicrob. Agents Chemother.**, Washington, v.52, [s. n.], p. 2831-2835, ago. 2008.
- SAHA, D. K. *et al.* Antimycobacterial activity of mixed-ligand copper quinolone complexes. **Trans. Metal Chem.**, Pune, India, v. 28, n. 5, p. 579-584, ago. 2003.
- SÁNCHEZ-DELGADO, R. A. *et al.* Toward a Novel Metal-Based Chemotherapy against Tropical Diseases. 2. Synthesis and Antimalarial Activity in Vitro and in Vivo of New Ruthenium-and Rhodium-Chloroquine Complexes. **J. Med. Chem.**, Washington, v.39, n. 5, p. 1095-1099, mar. 1996.
- SANDHU, P.; AKHTER, Y. Evolution of structural fitness and multifunctional aspects of mycobacterial RND family transporters. **Arch. Microbiol.**, Berlim, v. 200, n. 1, p. 19-31, set. 2018.
- SANT'ANA, A. C.; ALVES, W. A.; SANTOS, R. H. A.; FERREIRA, A. M. D.; TEMPERINE, M. L. A. The adsorption of 2,2',6',2''-terpyridine, 4'-(5-mercaptopentyl)-

2,2':6',2''-terpyridinyl, and perchlorate on silver and copper surfaces monitored by SERS. **Polyhedron**, Amsterdã, v. 22, [s. n.], p. 1673-1682, jul. 2003.

SANTIAGO, P. H. O. *et al.* Copper(II) and zinc(II) complexes with Hydrazone: Synthesis, crystal structure, Hirshfeld surface and antibacterial activity. **Inorganica Chimica Acta**, Amsterdã, v. 508, [s. n.], [s. p.], ago. 2020.

SANTOS, A. F. *et al.* [Ag(L)NO₃] Complexes with 2-Benzoylpyridine-Derived Hydrazones: Cytotoxic Activity and Interaction with Biomolecules. **ACS Omega**, Washington, v. 3, n. 6, p. 7027–7035, jun. 2018.

SCARIM, C. B. *et al.* Recent advances in drug discovery against Mycobacterium tuberculosis: Metal-based complexes. **Eur. J. Med. Chem.**, Amsterdã, v. 214, [s. n.], p. 113-166, mar. 2021.

SEGURA, D. F. *et al.* Synthesis and biological evaluation of ternary silver compounds bearing N,N-chelating ligands and thiourea: X-ray structure of [$\{Ag(bpy)(\mu-tu)\}_2$](NO₃)₂ (bpy = 2,2'-bipyridine; Tu = thiourea). **Polyhedron**, Amsterdã, v. 79, [s. n.], p. 197-206, set. 2014.

SERPE, A. *et al.* Argentophilic interactions in mono-, di-, and polymeric Ag(I) complexes with N,N'- dimethyl-piperazine-2,3-dithione and iodide. **Cryst. Growth Des.**, Washington, v. 11, [s. n.], p. 1278-1286, fev. 2011.

SHALABY, A. R. *et al.* Significance of biogenic amines to food safety and human health. **Food Sci. Technol. Int.**, v. 29, n., p. 675– 690, out. 1996.

SHARMA, J. *et al.* A unique copper coordination structure with both mono-and bi-dentate ethylenediamine ligands. **CrystEngComm**, Reino Unido, v. 21, p. 2715-2726, mar. 2019.

SHELDRIK, G. M. ShelXT-Integrated space-group and crystal-structure determination. **Acta Cryst.**, Hoboken, v. A71, [s. n.], p. 3-8, jan. 2015a.

SHELDRIK, G. M. ShelXT-Integrated space-group and crystal-structure determination. **Acta Cryst.**, Hoboken, v. C71, [s. n.], p. 3-8, jan. 2015b.

SHI, X.; DARWIN, K. H. Copper homeostasis in Mycobacterium tuberculosis. **Metallomics**, Reino Unido, v. 7, n. 6, p. 929–934, jun. 2015.

SILVA, D. E. S. *et al.* Cytotoxic and apoptotic effects of ternary silver(i) complexes bearing 2-formylpyridine thiosemicarbazones and 1,10-phenanthroline. **Dalton Trans.**, Burlington House, Londres, v.49, [s. n.], p. 5264-5275, mar. 2020.

SMIT, H.; GOOT, H. V. D.; NAUTA, W. T. Mode of action of copper complexes of some 2,2'-bipyridyl analogs on paracoccus denitrificans. **Antimicrob. Agents Chemother.**, Amsterdã, v. 18, n. 2, p. 249-256, ago. 1980.

SMIT, H. *et al.* Mode of action of the copper(I) complex of 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline on Mycoplasma gallisepticum. **Antimicrob. Agents Chemother.**, Amsterdã, v. 20, [s. n.], p. 455-462, jun. 1981

SMIT, H. *et al.* Mechanism of action of the copper(I) complex of 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline on Mycoplasma gallisepticum. **Antimicrob. Agents Chemother.**, Amsterdã, v. 21, n. 6, p. 881-886, jun. 1982.

SOLOMON, V. R.; HU, C.; LEE, H. Design and synthesis of anti-breast cancer agents from 4-piperazinylquinoline: A hybrid pharmacophore approach. **Bioorg. Med. Chem.**, Amsterdã, v. 18, n. 4, p. 1563-1572, fev. 2010.

SOLOMON, V. R.; HU, C.; LEE, H. Design and synthesis of chloroquine analogs with anti-breast cancer property. **Eur. J. Med. Chem.**, v. 45, n. 9, p. 3916-3923, set. 2010

SOUZA, I. de O. **Síntese de derivados aminoquinolínicos e avaliação do efeito em protozoários**. 2017 (Mestrado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Minas Gerais, 2017.

STAROSTA, R. *et al.* Copper(I) iodide complexes containing new aliphatic aminophosphine ligands and diimines—luminescent properties and antibacterial activity. **New J. Chem.**, Londres, v. 34, n. 7, p. 1441-1449, abr. 2010.

TOLEDO, D. *et al.* Unusual trinuclear complex of copper(II) containing a 4'-(3-methyl-2-thienyl)-4,2':6',4"-terpyridine ligand. Structural, spectroscopic, electrochemical and magnetic properties. **J. Mol. Struct.**, Amsterdã, v. 1146, [s. n.], p. 213–221, out. 2017.

THURMANN, R. B.; GERBA, C. P. The molecular mechanisms of copper and silver ion disinfection of bacteria and viruses. **CREC**, Reino Unido, v. 18, [s. n.], p. 295- 315, jan. 1989.

UNISSA, A. N. *et al.* Overview on mechanisms of isoniazid action and resistance in Mycobacterium tuberculosis. **Infect Genet Evol.**, Amsterdã, v.45, [s. n.], p. 474-492, nov. 2016.

VALENTINE, J. S.; DOUCETTE, P. A.; POTTER, S. Z. Copper-Zinc Superoxide Dismutase and Amyotrophic Lateral Sclerosis. **Annu Rev. Biochem.**, Palo Alto, v. 74, [s. n.], p. 563-593, jul. 2005.

VELHO, R. G. **Medidas de condutividade na caracterização de complexos inorgânicos: um levantamento bibliográfico**. 2006 (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.

VILCHÈZE, C.; JACOBS JR., W. R. Resistance to Isoniazid and Ethionamide in Mycobacterium tuberculosis: Genes, Mutations, and Causalities. **Microbiol. Spectr.**, Washington, v. 4, n. 2, p.1-21, ago. 2014.

WANG, H. *et al.* Antimicrobial silver targets glyceraldehyde-3-phosphate dehydrogenase in glycolysis of *E. coli*. **Chem. Sci.**, Londres, v. 10, [s. n.], p. 7193-7199, jun. 2019.

WEDER, J. E. *et al.* Copper complexes of non-steroidal anti-inflammatory drugs: an opportunity yet to be realized. **Coord. Chem. Rev.**, Amsterdã, v. 232, [s. n.], p. 95-126, out. 2002.

WILLIMS, R. M. *et al.* Photophysical, electrochemical and electrochromic properties of copperbis(4,4'-dimethyl-6,6'-diphenyl-2,2'-bipyridine) complexes. **Coord. Chem. Rev.**, Amsterdã, v. 230, [s. n.], p. 253-261, ago. 2002.

YAMADA, S.; TSUCHIDA, R. The Hyperchromic Series of Ligands. **Absorption Spectra of Coordination Compounds. V.**, [s. l.], v. 26, n. 1, p. 15-19, jan. 1953.

YANG, L.; POWELL, D. R.; HOUSER, R. P. Structural variation in copper(i) complexes with pyridylmethanamide ligands: Structural analysis with a new four-coordinate geometry index, τ_4 . **Dalton Trans.**, Reino Unido, v. 9, [s. n.], p. 955–964, jan. 2007.

YEO, C. I.; OOI, K. K.; TIEKINK, E. R.T. Gold-based medicine: A paradigm shift in anti-cancer therapy? **Molecules**, Basel, v. 23, n. 6, p. 14–23, jun. 2018.

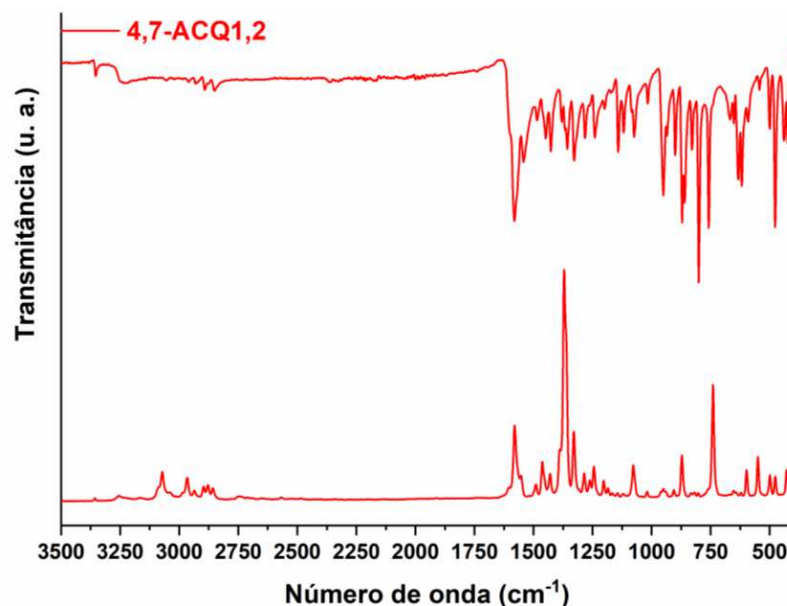
YUAN, Y. *et al.* Direct electrochemical synthesis and crystal structure of a copper(II) complex with a chiral (S)-2-(diphenylmethanol)-1-(2-pyridylmethyl)pyrrolidine. **Inorg. Chem. Commun.**, Amsterdã, v. 8, n. 11, p. 1014–1017, nov. 2005.

ZHANG, Q-L. *et al.* Anion-controlled assembly of silver-di(aminophenyl)sulfone coordination polymers: syntheses, crystalstructures, and solid state luminescence. **J. Solid State Chem.**, Amsterdã, v. 210, n. 1, p. 178-187, fev. 2014.

ZOU, L. *et al.* Synergistic antibacterial activity of silver with antibiotics correlating with the upregulation of the ROS production. **Nature**, Londres, v. 8, n. 1, [s. p.], jul. 2018.

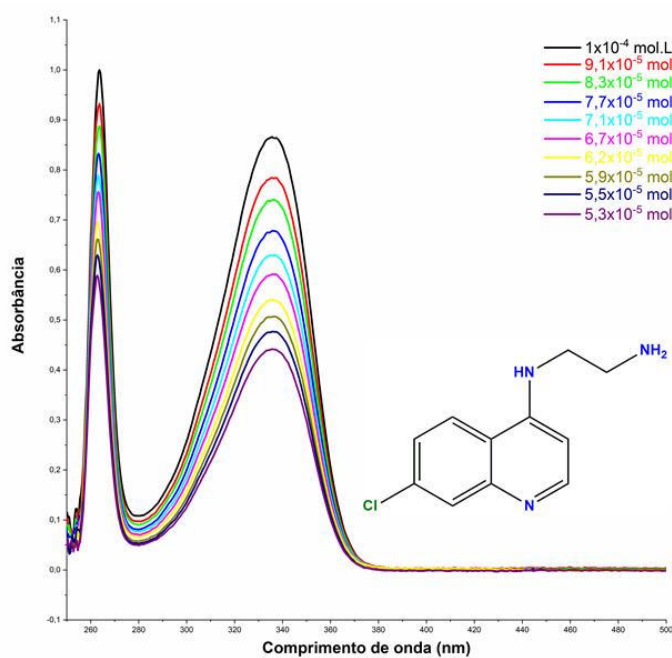
APÊNDICE I

Figura 104 - Espectros de absorção vibracional na região do Infravermelho e espalhamento Raman do 4,7-ACQ1,2 (256 coad.- IV; 1024 coad. 15 mW- Raman).



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 105 – Espectros de absorção eletrônica na região do UV-VIS das diluições do ligante 4,7-ACQ1,2 em DMSO.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Equação 1 – Equação de Lamber-Beer

$$A = \epsilon bC$$

A = Absorbância;

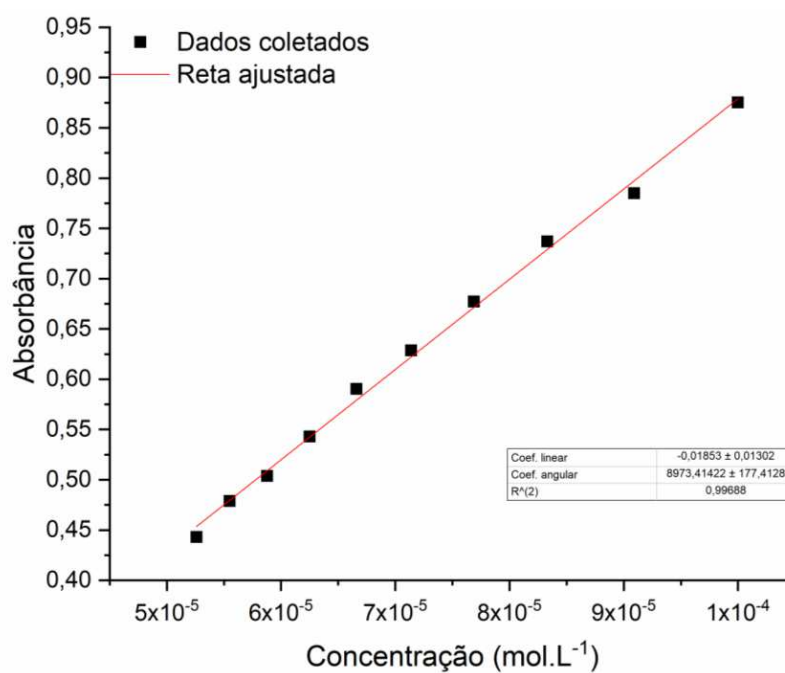
b = caminho ótico (cm) (Fixo);

C = concentração do analito (mol.L^{-1});

ϵ = coeficiente de absorvidade molar ($\text{L.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) (Coef. angular na curva de calibração).

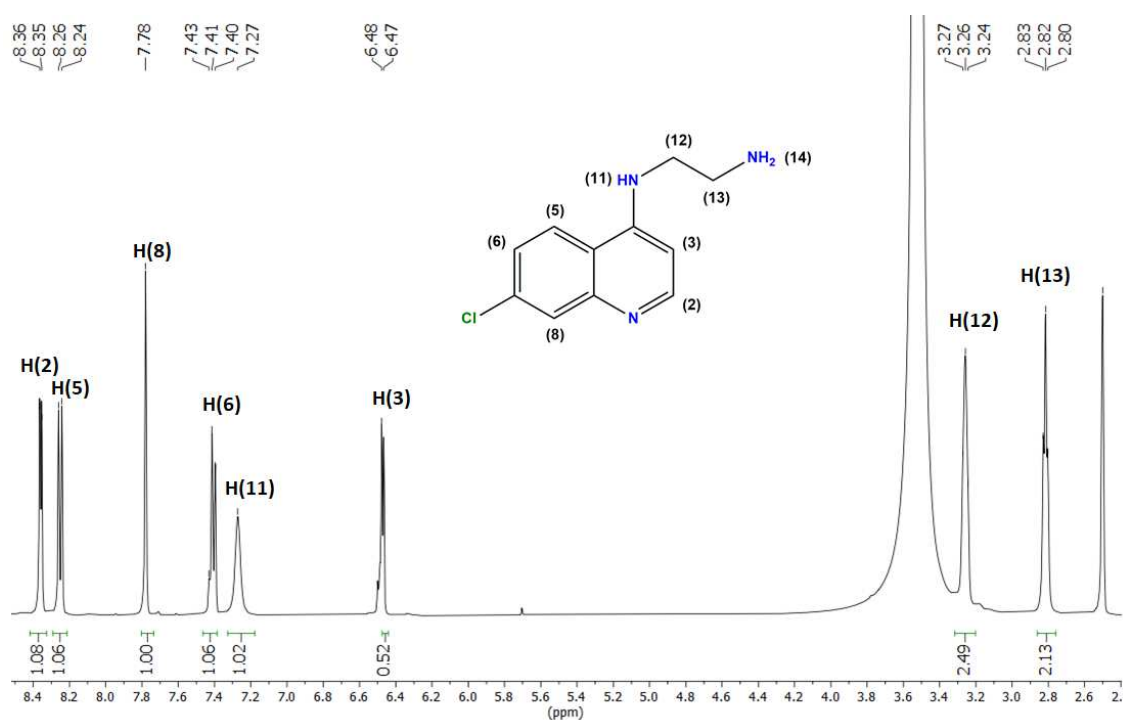
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Reta ajustada 1 – Curva de calibração (Absorbância vs. Concentração), 336 nm, para diluições do ligante 4,7-ACQ1,2.



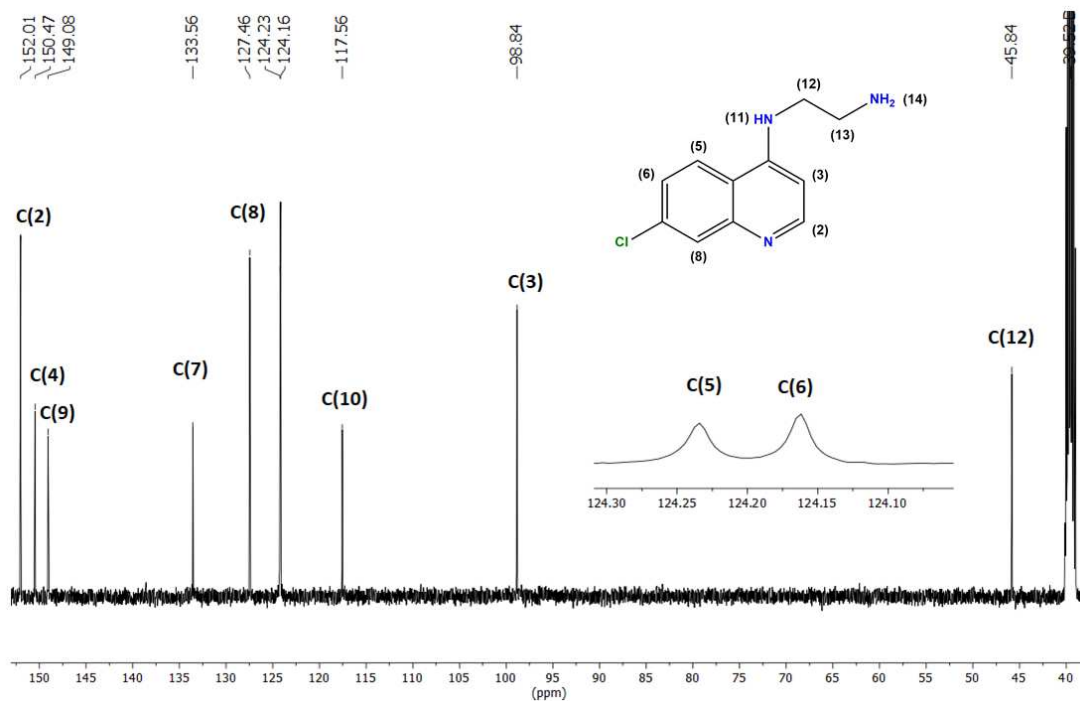
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 106 – Espectro de RMN de ^1H do ligante 4,7-ACQ1,2. (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$)



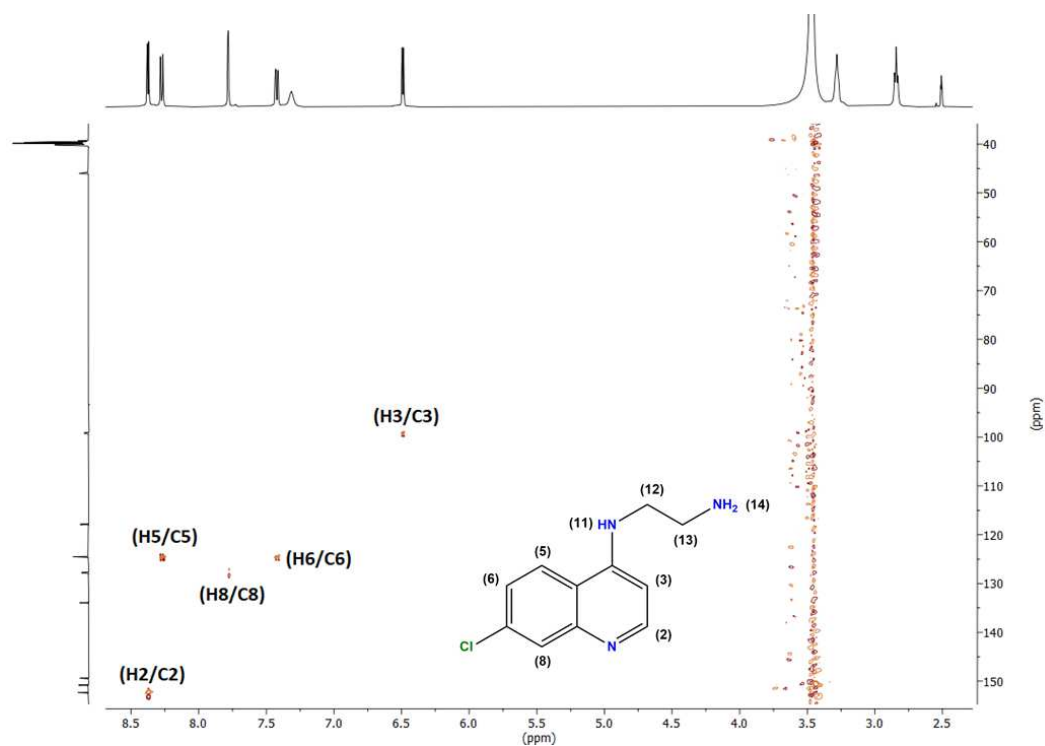
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 107 – Espectro de RMN de ^{13}C do ligante 4,7-ACQ1,2. (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$)



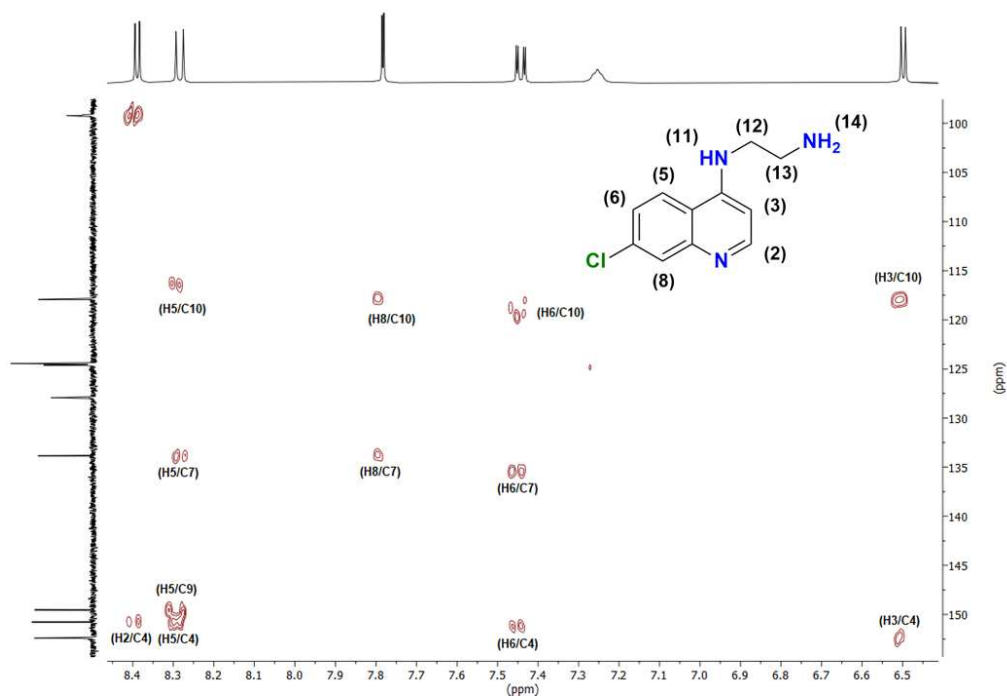
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 108 - Mapa de correlação HSQC $\{^{13}\text{C}, ^1\text{H}\}$ do ligante 4,7-ACQ1,2. (DMSO- d_6)



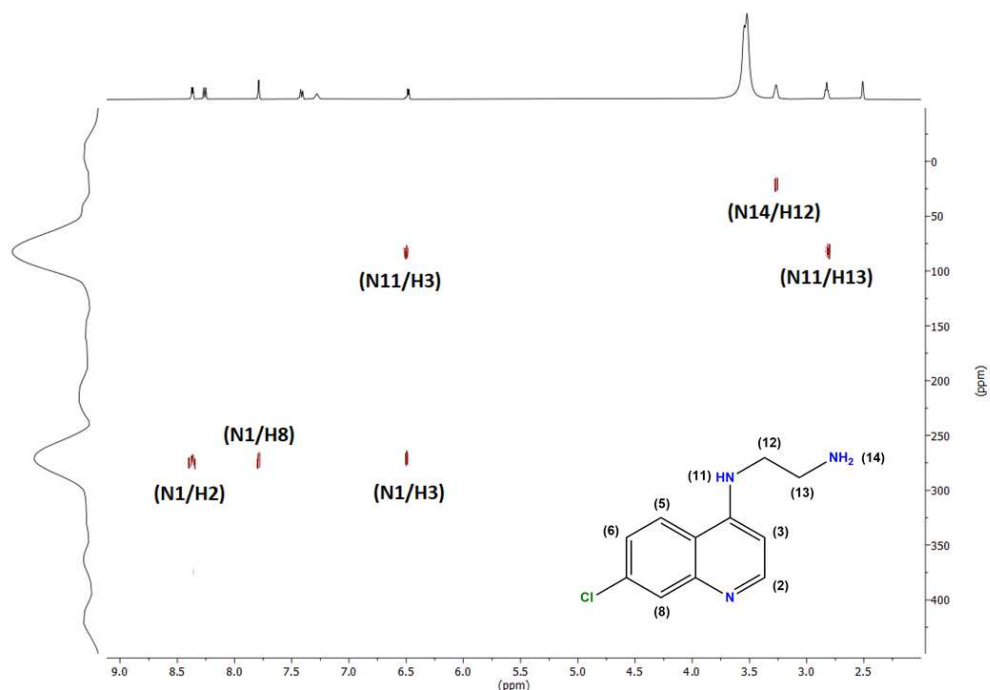
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 109 - Mapa de correlação HMBC $\{^{13}\text{C}, ^1\text{H}\}$ do ligante 4,7-ACQ1,2. (DMSO- d_6)



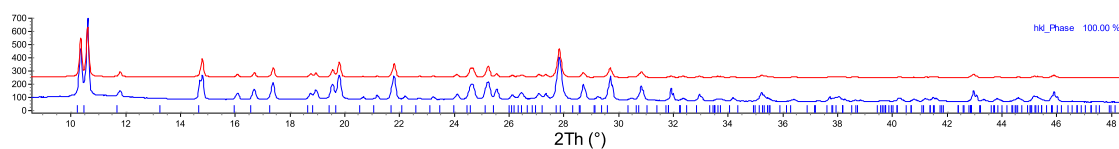
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 110 - Mapa de correlação HMBC $\{^{15}\text{N}, ^1\text{H}\}$ do ligante 4,7-ACQ1,2. (DMSO- d_6)



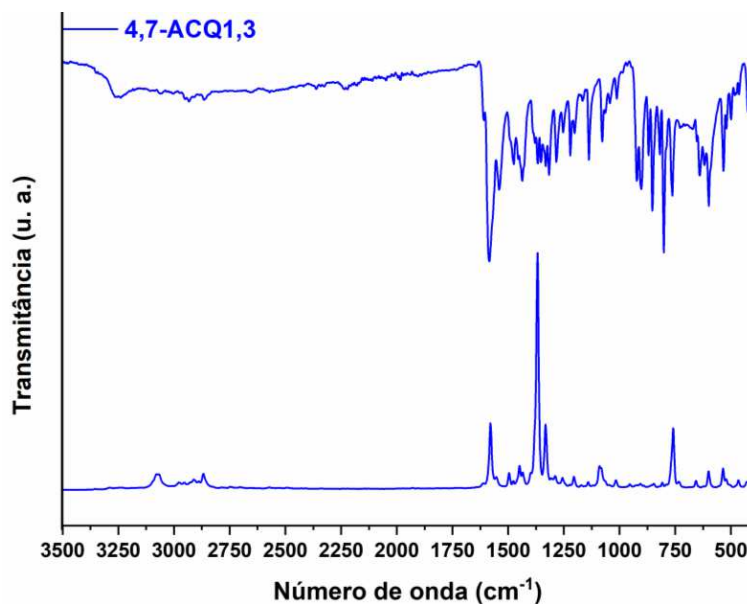
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 111 - Difratomogramas, experimental (azul), e simulado (vermelho), com diferença entre plotagem e planos hkl na parte inferior para o ligante 4,7-ACQ1,2.



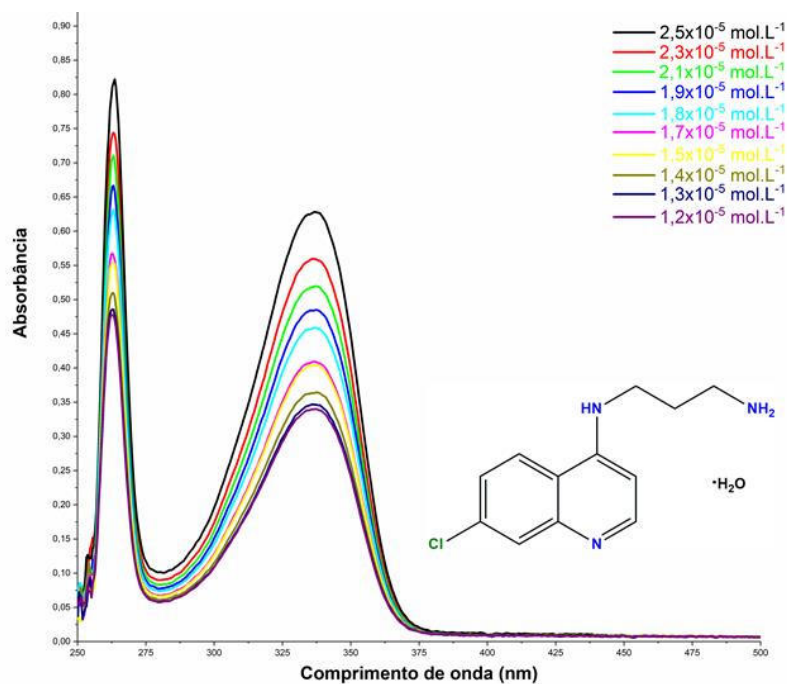
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 112 - Espectros de absorção vibracional na região do Infravermelho e espalhamento Raman do 4,7-ACQ1,3 (256 coad.- IV; 1024 coad. 15 mW- Raman).



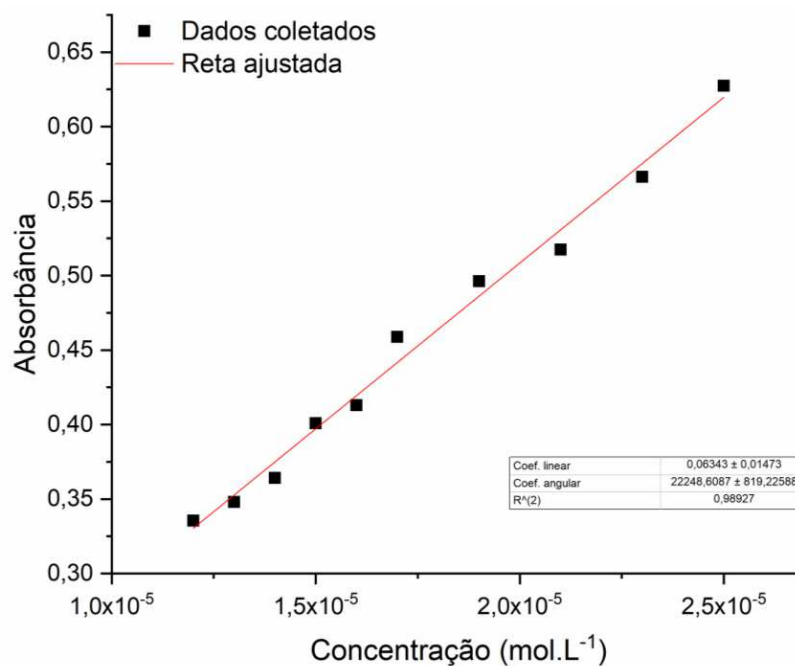
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 113 – Espectros de absorção eletrônica na região do UV-VIS das diluições do ligante 4,7-ACQ1,3 em DMSO.



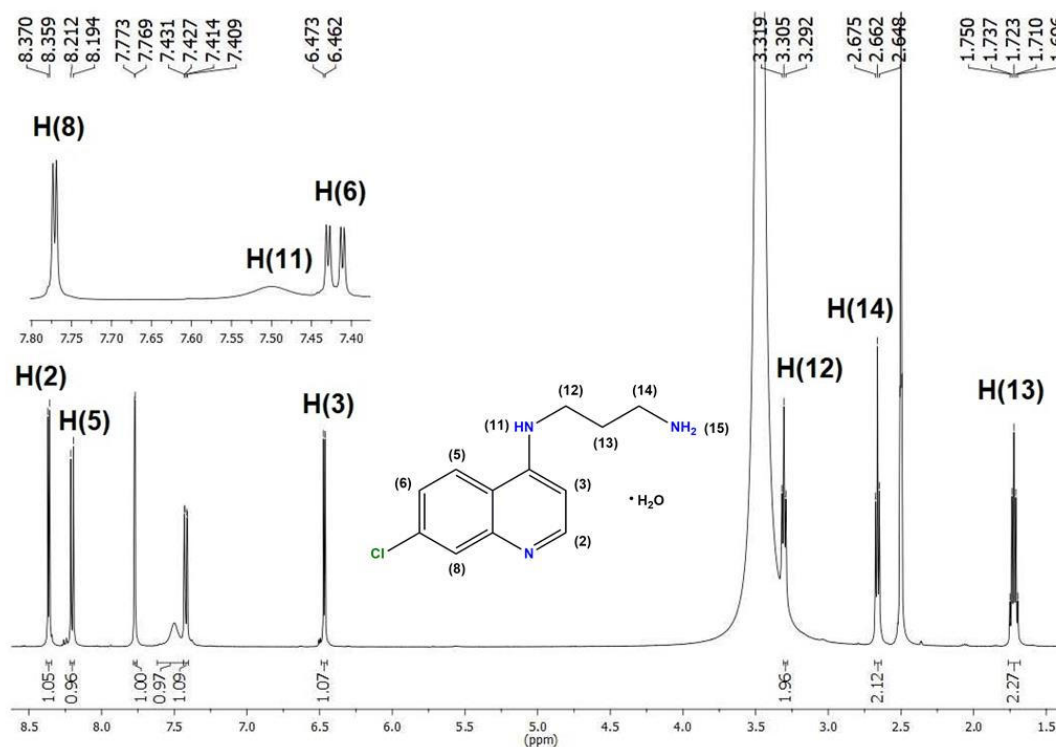
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Reta ajustada 2 – Curva de calibração (Absorbância vs. Concentração), 337 nm, para diluições do ligante 4,7-ACQ1,3.



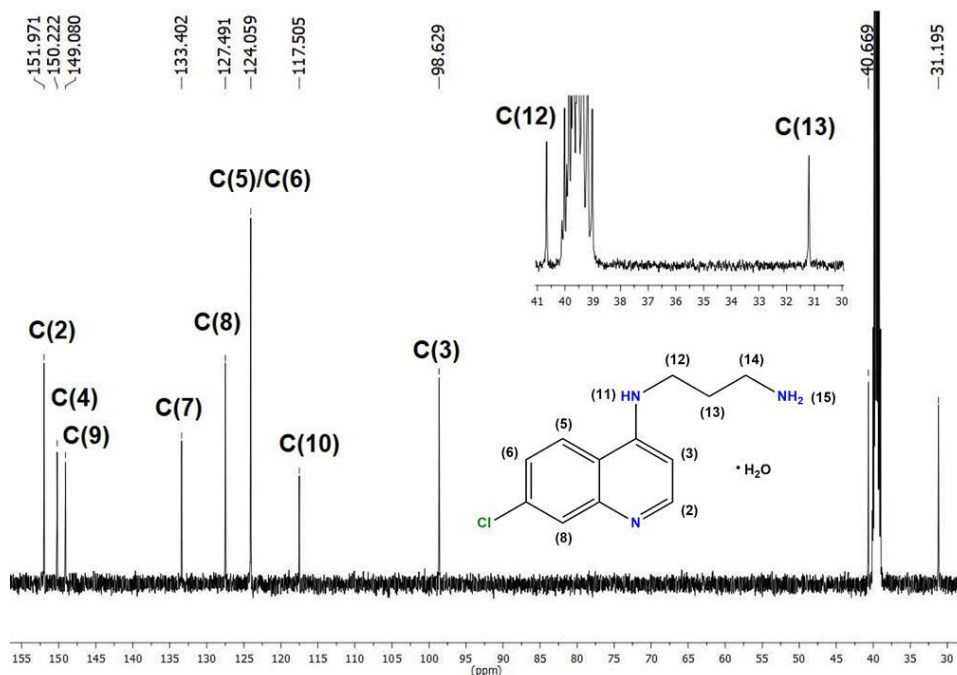
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 114 – Espectro de RMN de ¹H do ligante 4,7-ACQ1,4. (500 MHz, DMSO-*d*₆)



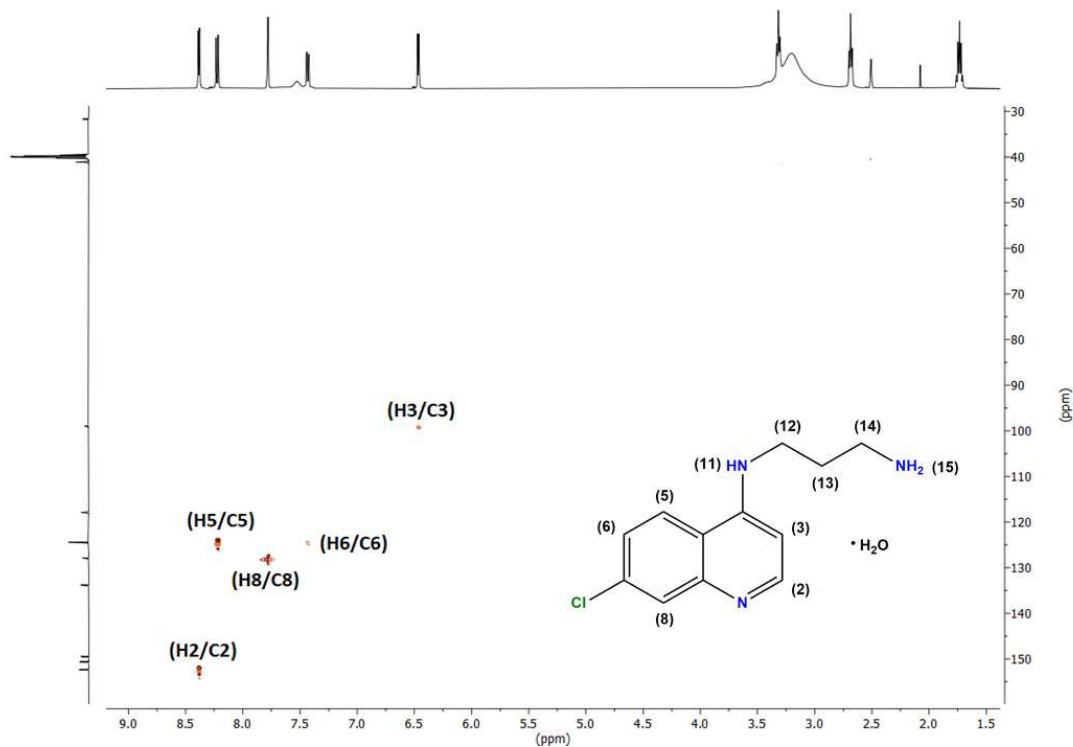
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 115 – Espectro de RMN de ^{13}C do ligante 4,7-ACQ1,3. (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$)



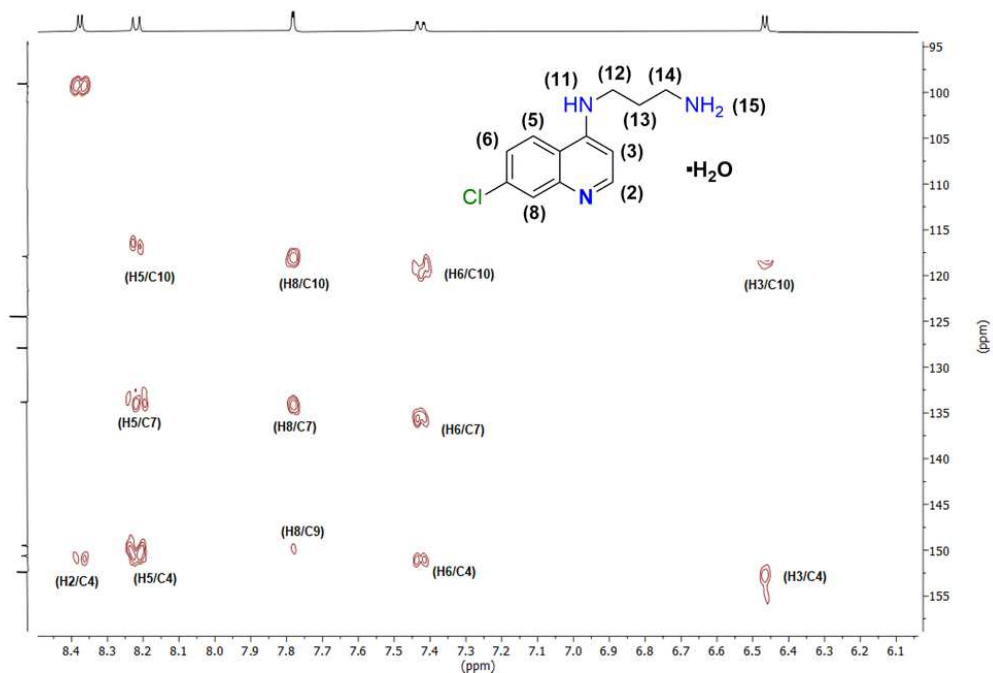
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 116 - Mapa de correlação HSQC $\{^{13}\text{C}, ^1\text{H}\}$ do ligante 4,7-ACQ1,3. ($\text{DMSO-}d_6$)



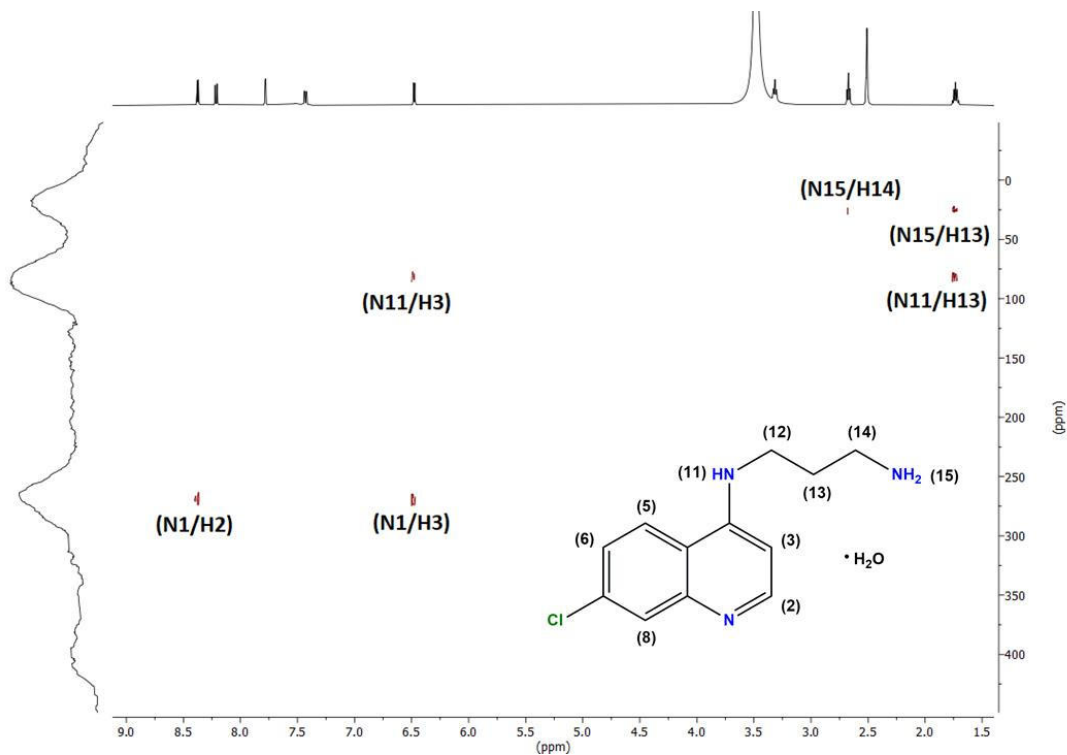
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 117 - Mapa de correlação HMBC $\{^{13}\text{C}, ^1\text{H}\}$ do ligante 4,7-ACQ1,3. (DMSO- d_6)



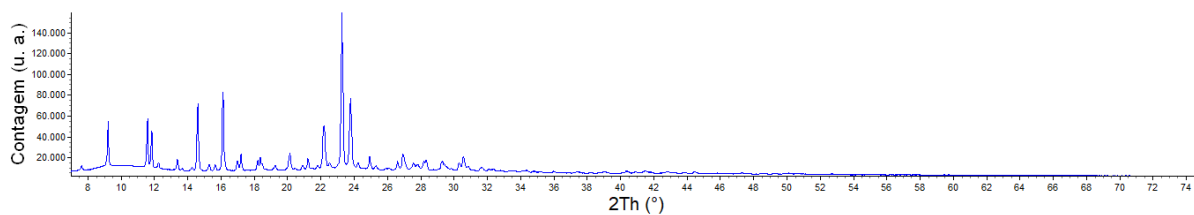
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 118 - Mapa de correlação HMBC $\{^{15}\text{N}, ^1\text{H}\}$ do ligante 4,7-ACQ1,3. (DMSO- d_6)



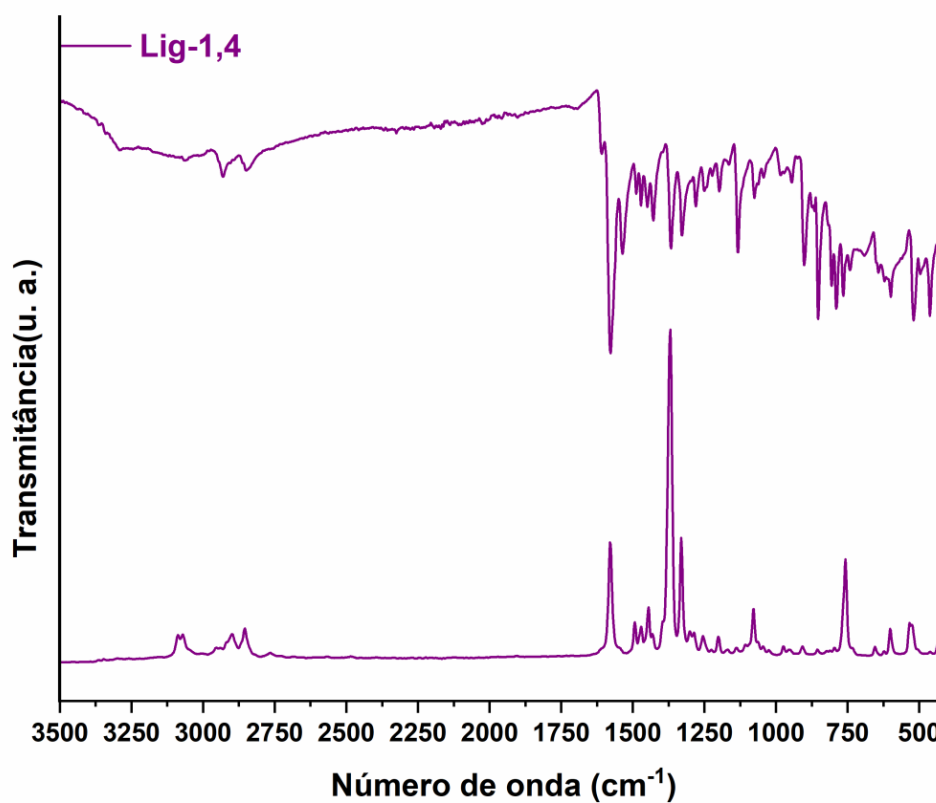
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 119 - Difratoograma do ligante 4,7-ACQ1,3.



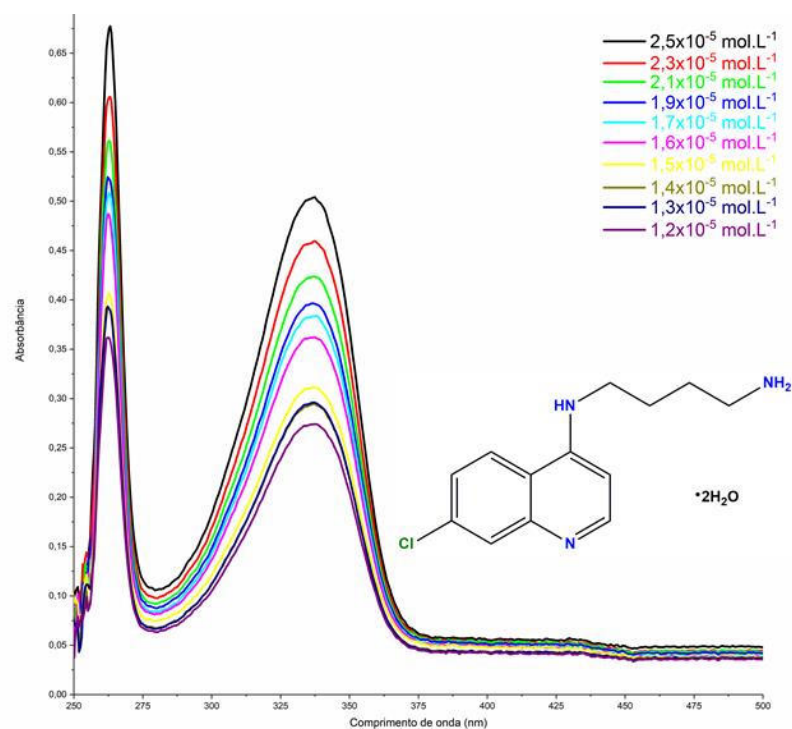
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 120 - Espectros de absorção vibracional na região do Infravermelho e espalhamento Raman do 4,7-ACQ1,4 (256 coad. -IV; 1024 coad. 15 mW- Raman).



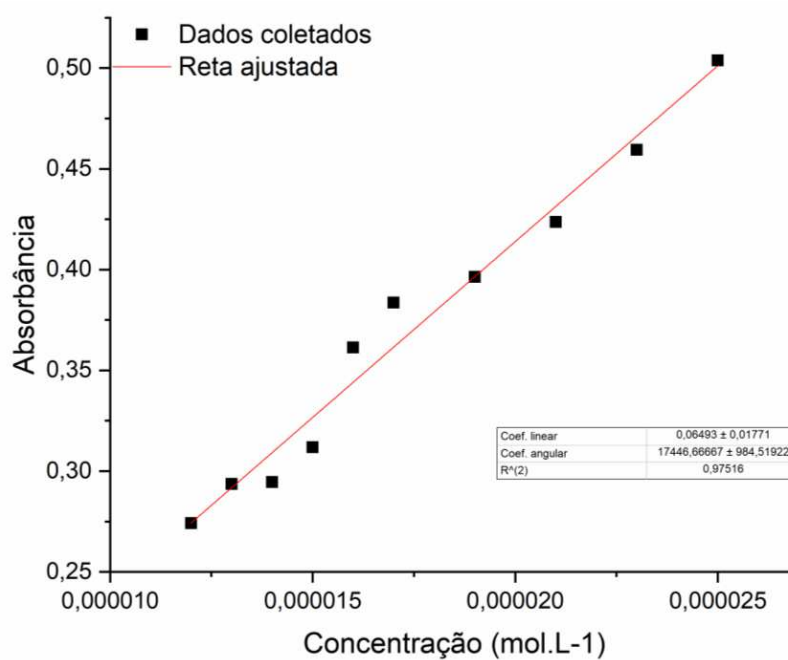
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 121 – Espectros de absorção eletrônica na região do UV-VIS das diluições do ligante 4,7-ACQ1,4 em DMSO.



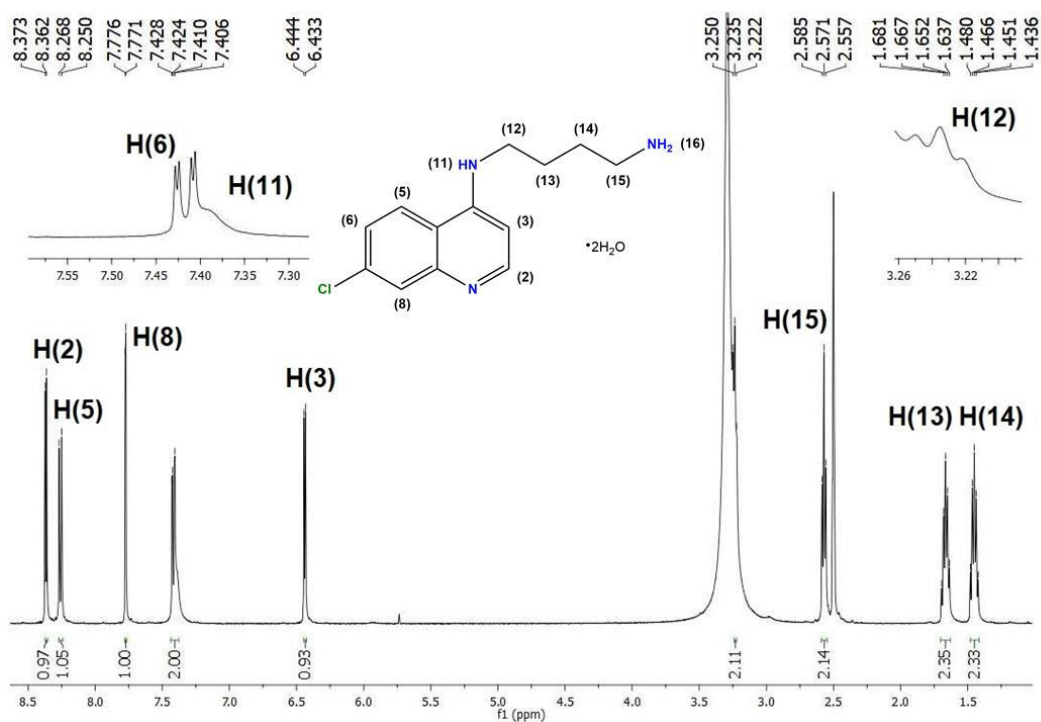
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Reta ajustada 3 – Curva de calibração (Absorbância vs. Concentração), 337 nm, para diluições do ligante 4,7-ACQ1,4.



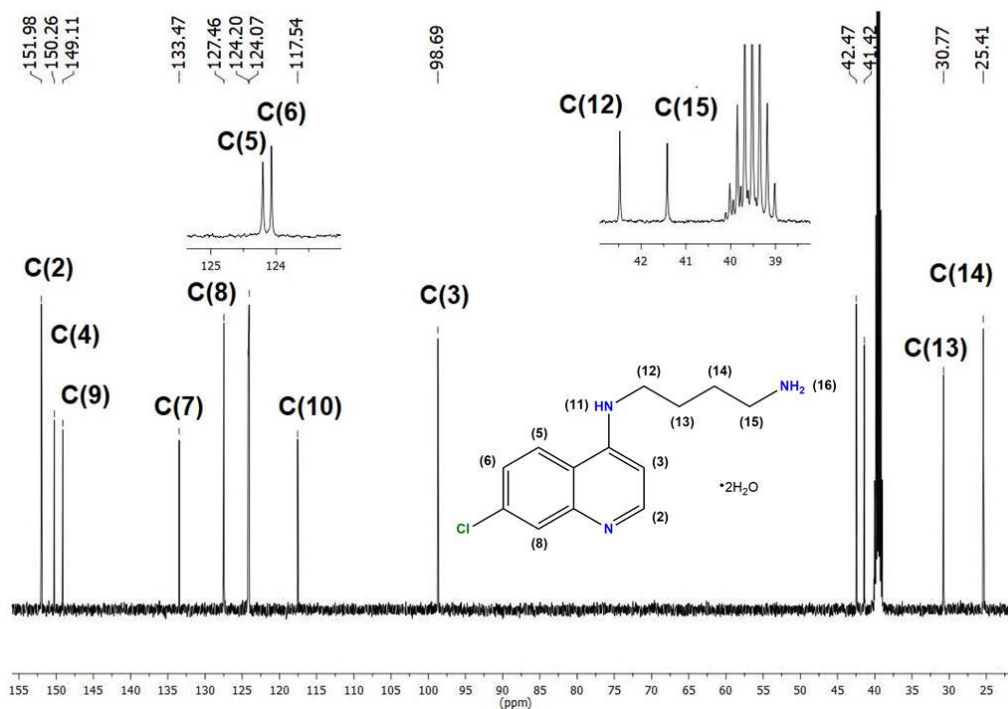
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 122 – Espectro de RMN de ^1H do ligante 4,7-ACQ1,4. (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$)



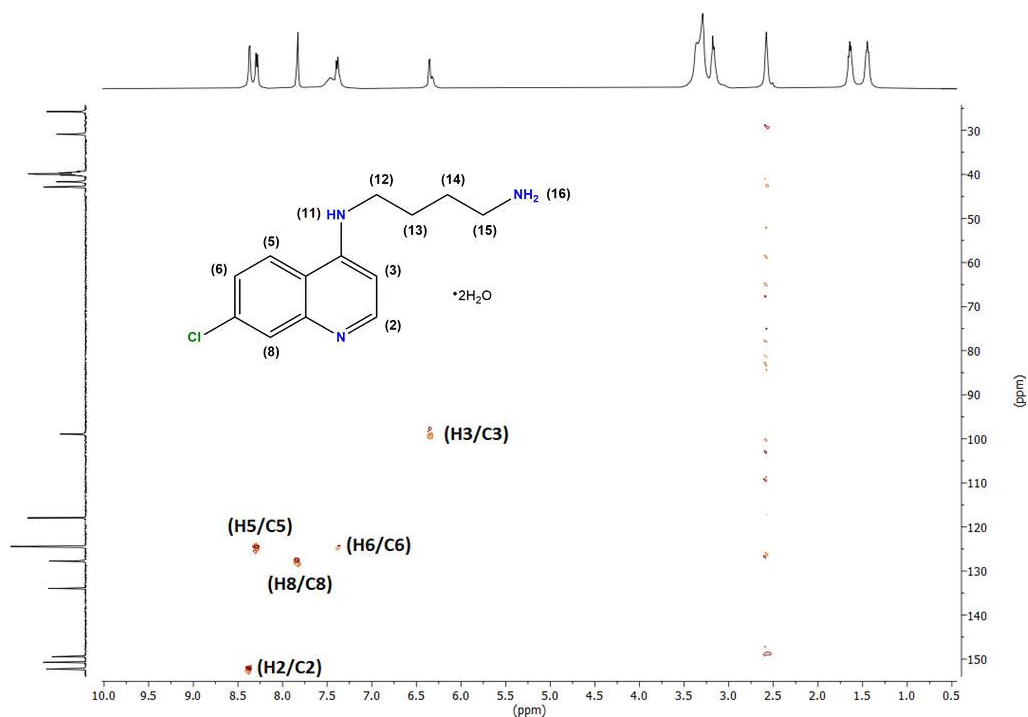
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 123 – Espectro de RMN de ^{13}C do ligante 4,7-ACQ1,4. (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$)



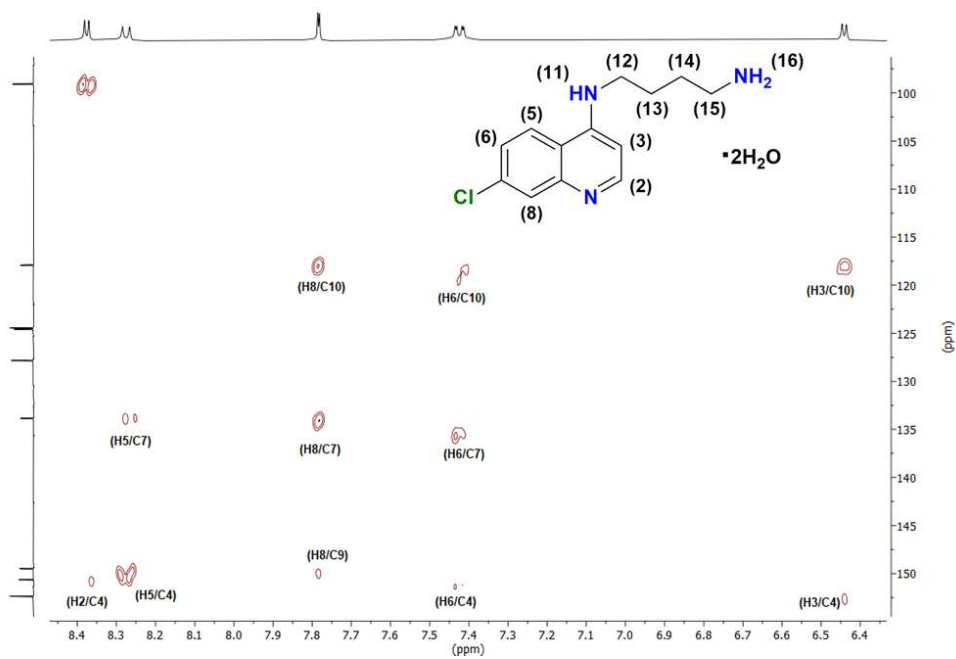
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 124 - Mapa de correlação HSQC $\{^{13}\text{C}, ^1\text{H}\}$ do ligante 4,7-ACQ1,4. (DMSO- d_6)



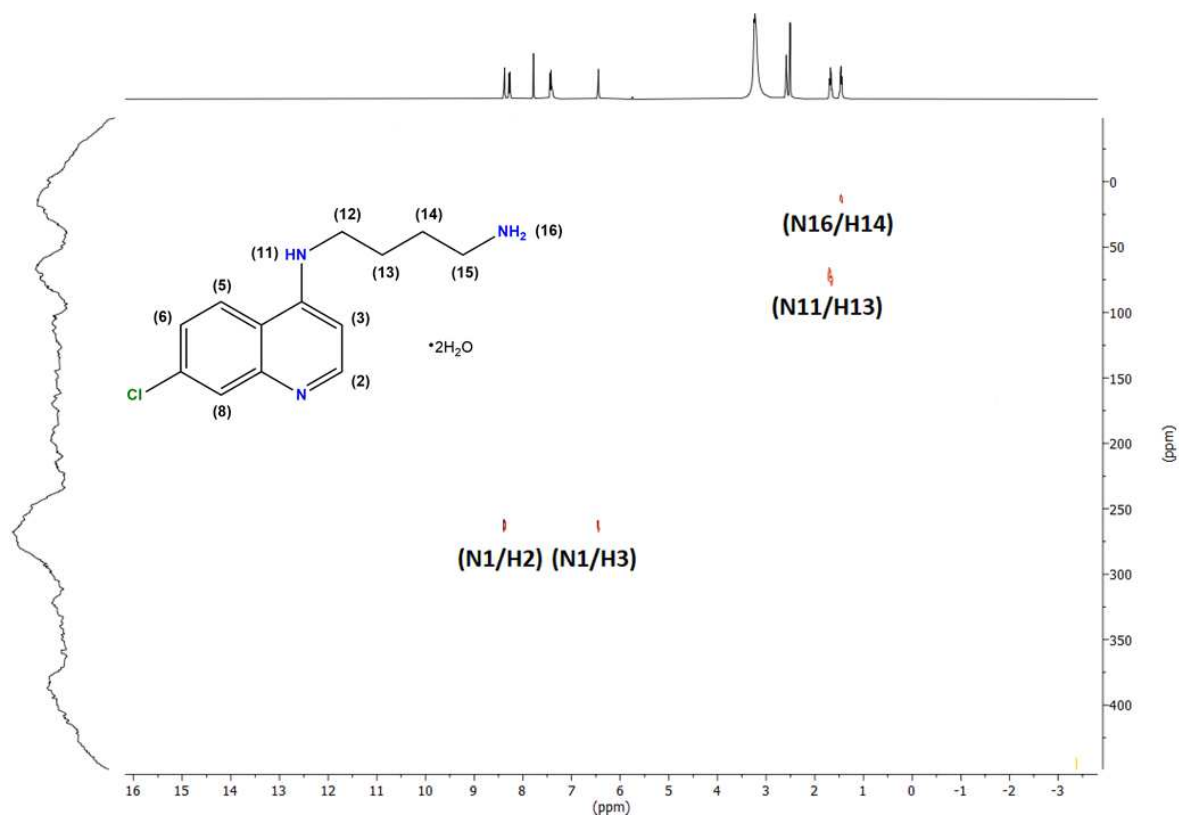
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 125 - Mapa de correlação HMBC $\{^{13}\text{C}, ^1\text{H}\}$ do ligante 4,7-ACQ1,4. (DMSO- d_6)



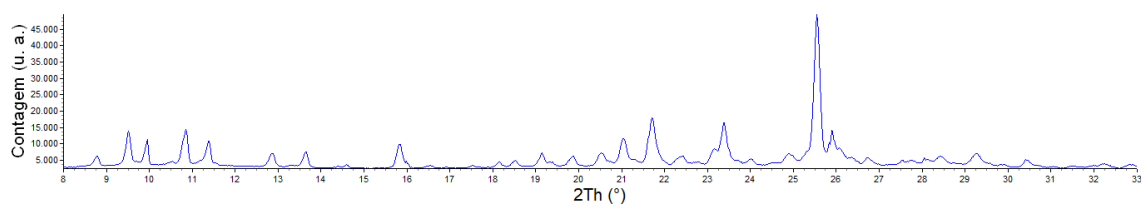
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 126 - Mapa de correlação HMBC $\{^{15}\text{N}, ^1\text{H}\}$ do ligante 4,7-ACQ1,4. (DMSO- d_6)



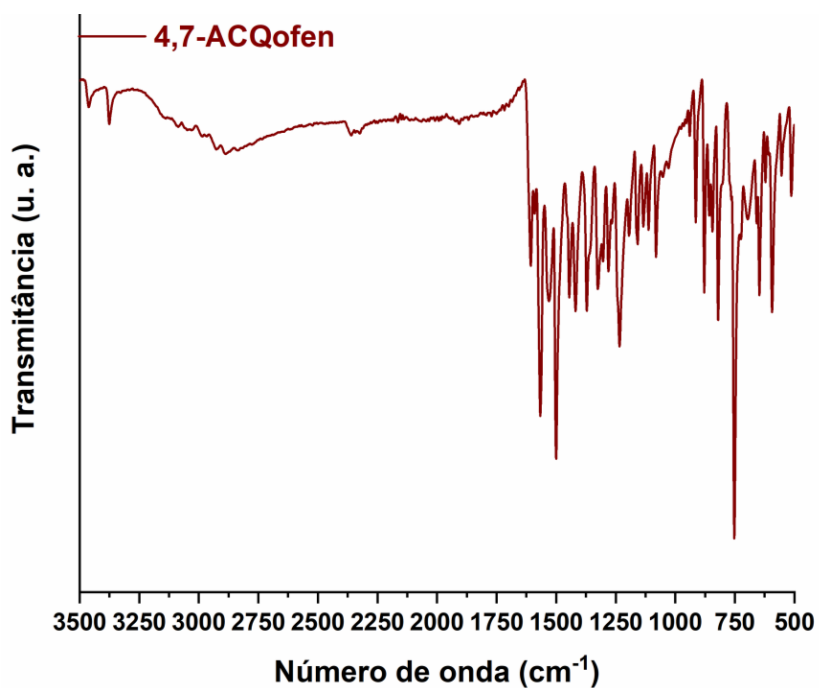
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 127 - Difratoograma do ligante 4,7-ACQ1,4.



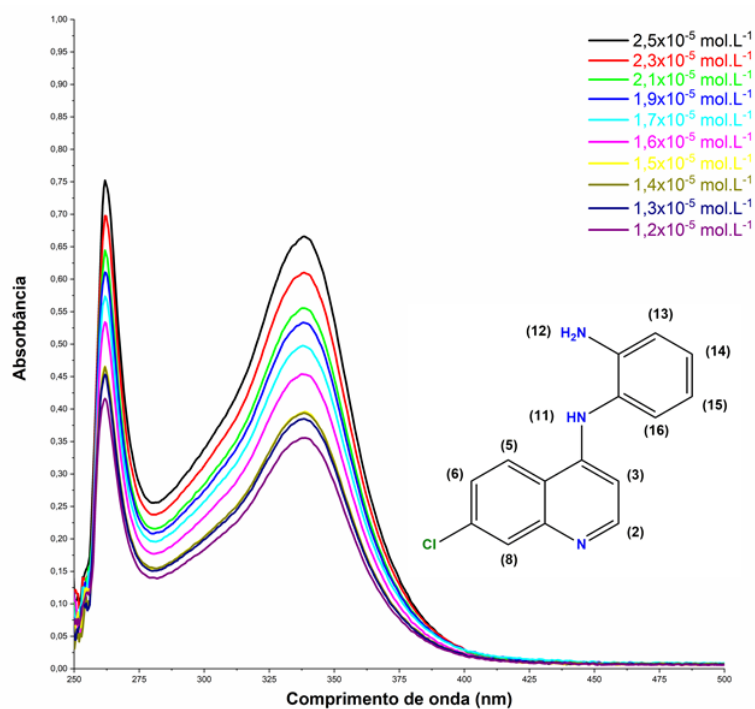
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 128 - Espectro de absorção vibracional na região do Infravermelho do 4,7-ACQofen
(256 coad.).



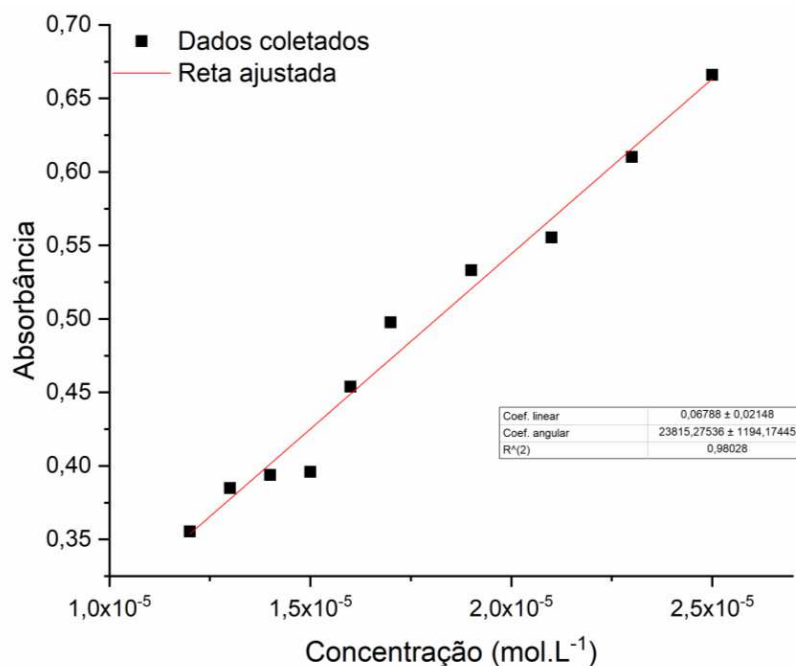
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 129 – Espectros de absorção eletrônica na região do UV-VIS das diluições do ligante
4,7-ACQofen em DMSO.



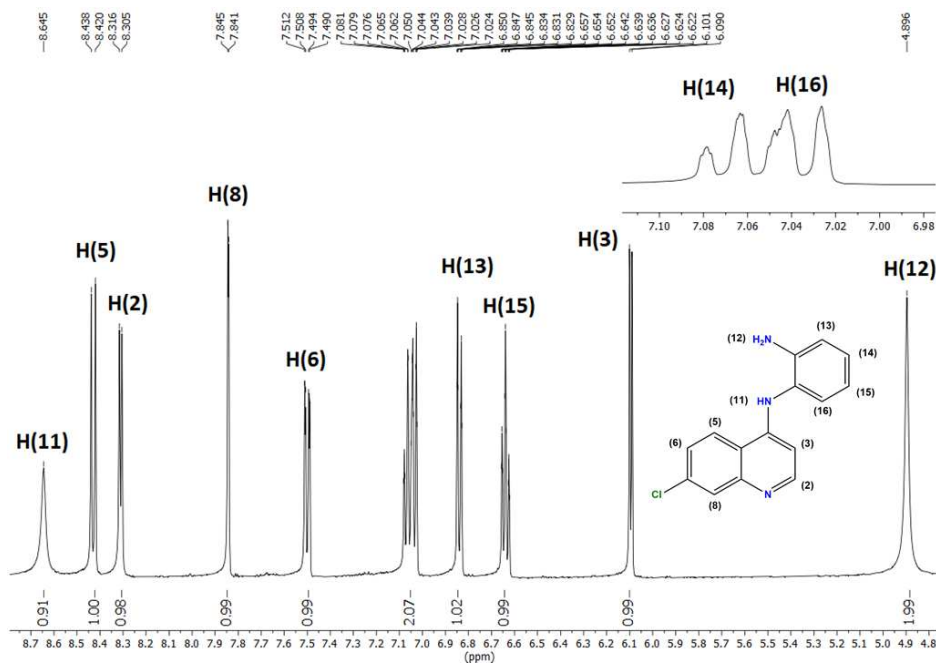
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Reta ajustada 4 – Curva de calibração (Absorbância vs. Concentração), 338 nm, para diluições do ligante 4,7-ACQofen.



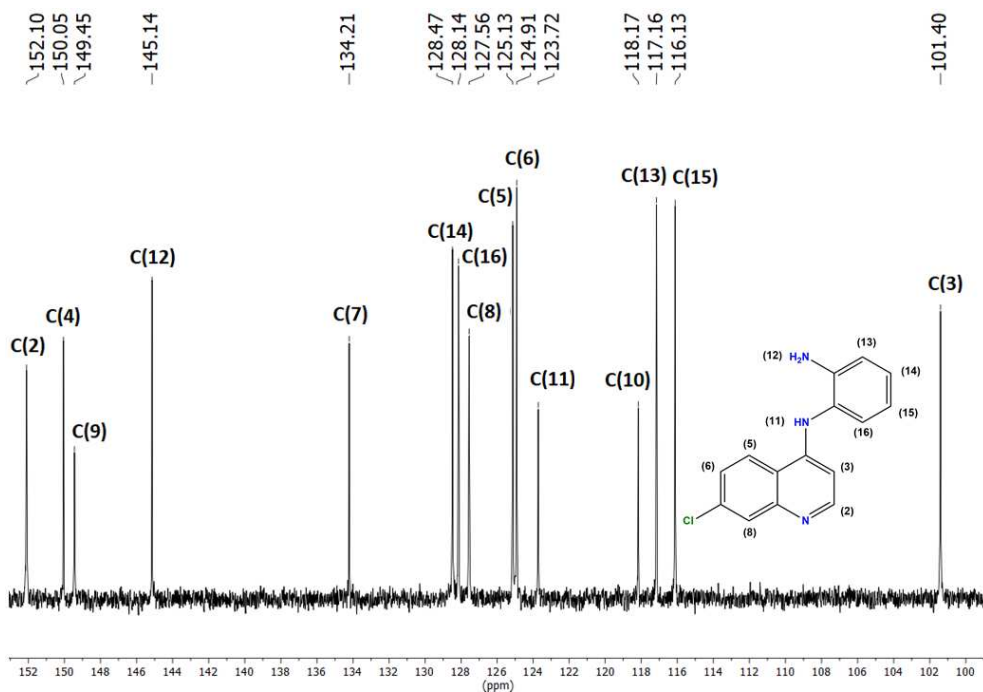
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 130 – Espectro de RMN de ^1H do ligante 4,7-ACQofen. (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$)



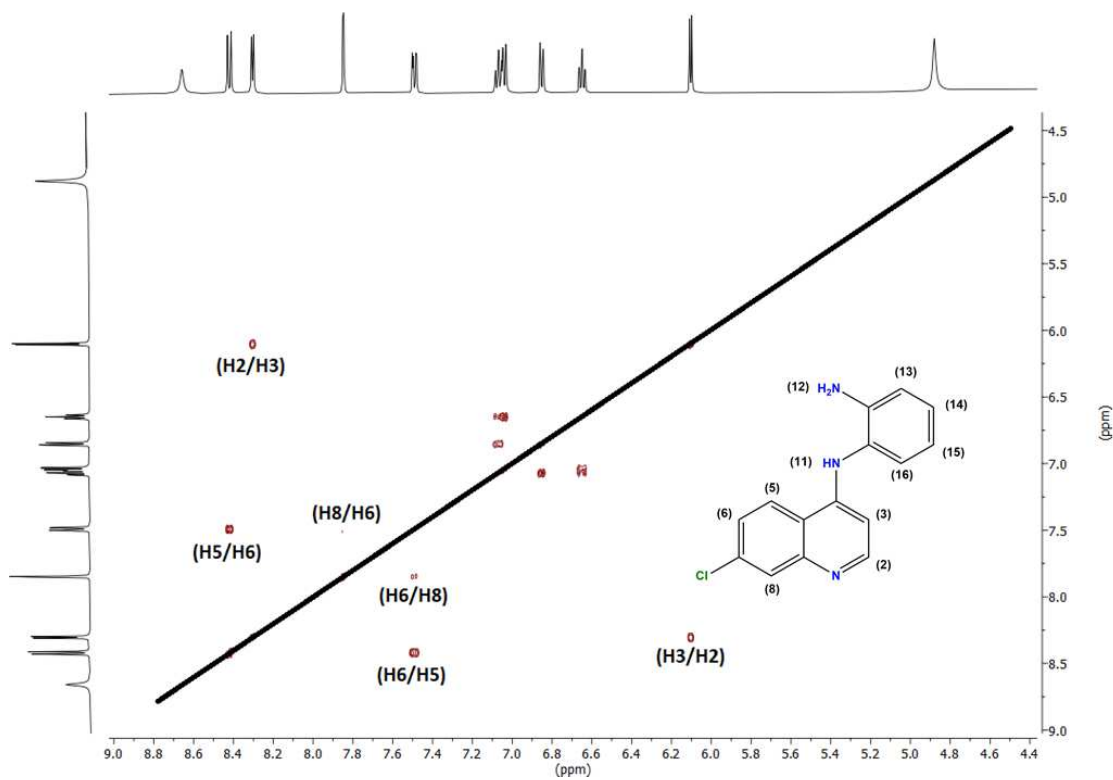
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

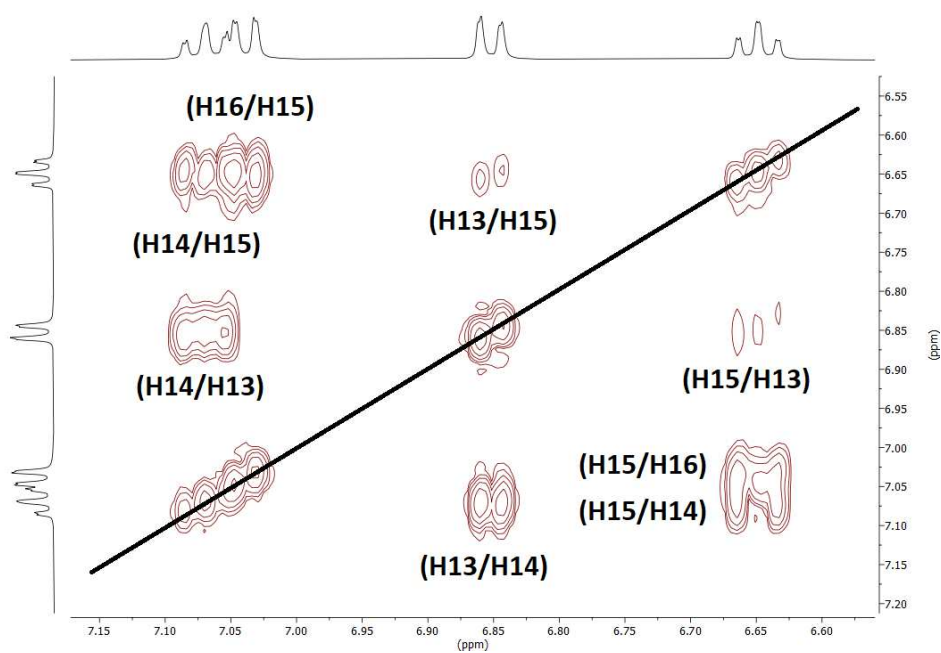
Figura 131 – Espectro de RMN de ^{13}C do ligante 4,7-ACQofen. (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$)



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

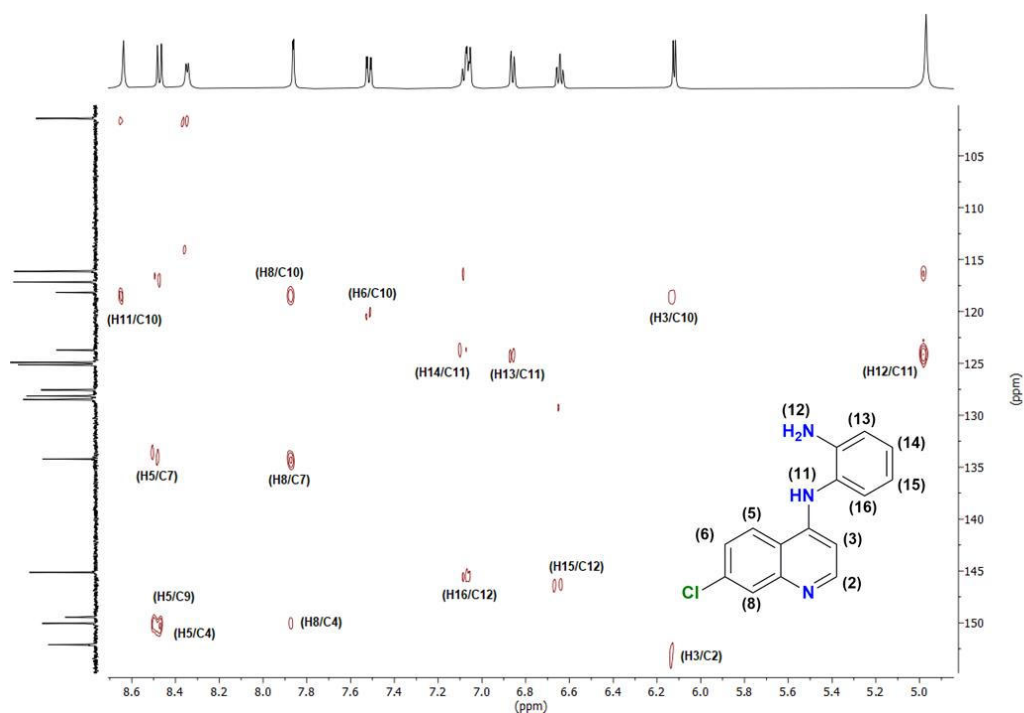
Figura 132 - Mapas de correlação COSY $\{^1\text{H}, ^1\text{H}\}$ do ligante 4,7-ACQofen. ($\text{DMSO-}d_6$)





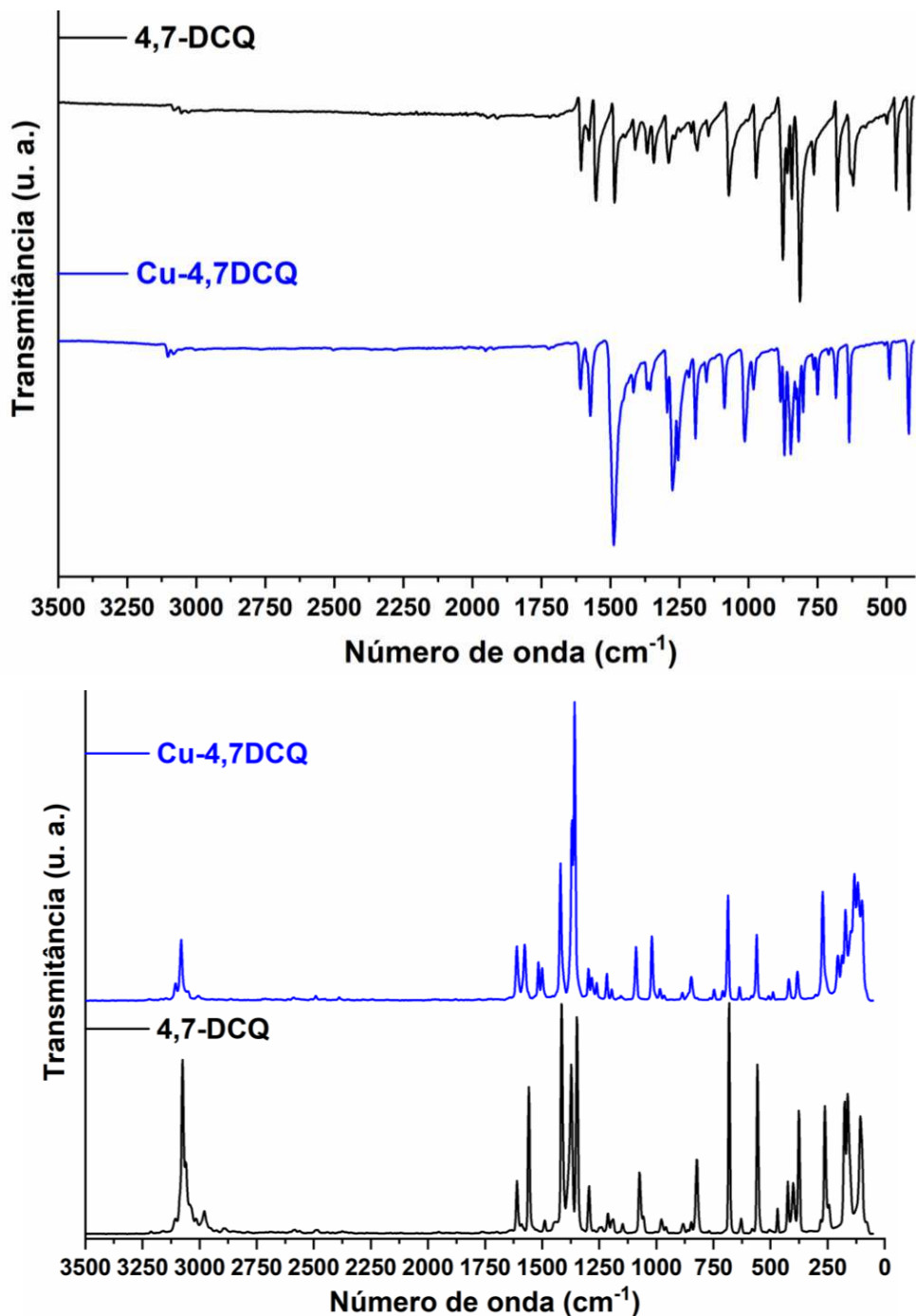
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 133 - Mapa de correlação HMBC $\{^{13}\text{C}, ^1\text{H}\}$ do ligante 4,7-ACQofen. (DMSO- d_6)



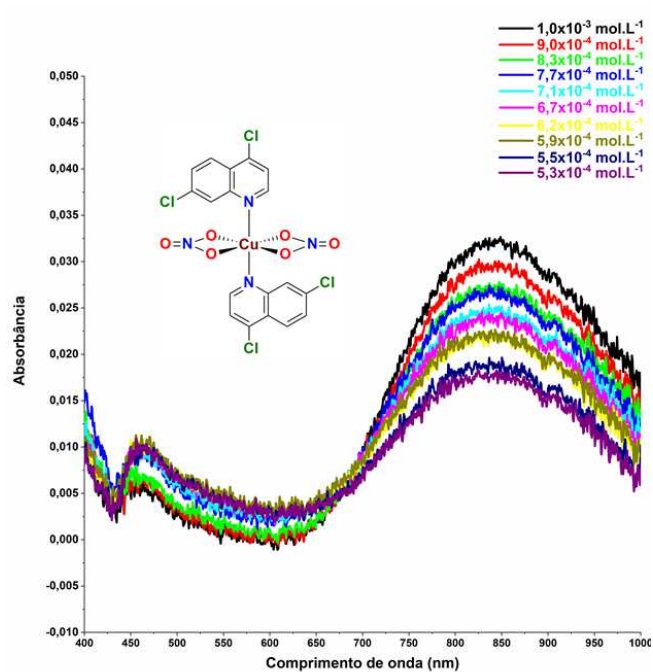
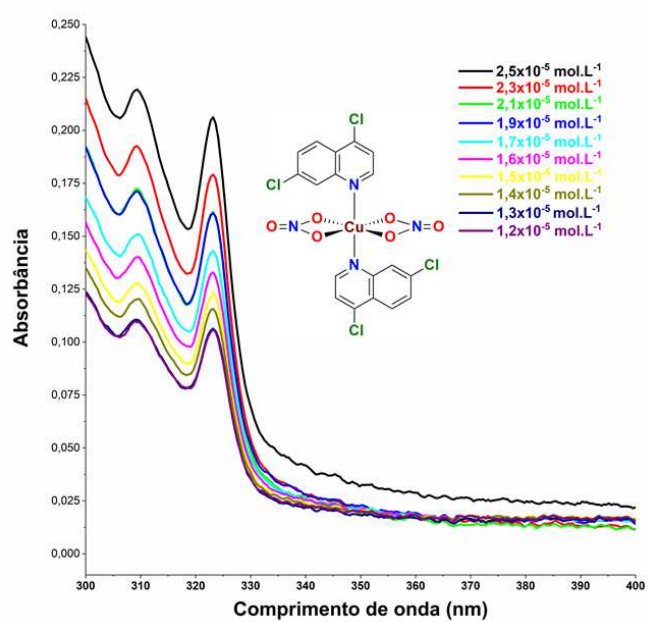
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 134 – Comparação entre os espectros de absorção vibracional na região do Infravermelho e espalhamento Raman do Cu-4,7DCQ e ligante 4,7-DCQ (256 coad. -IV; 1024 coad. 15 mW- Raman).



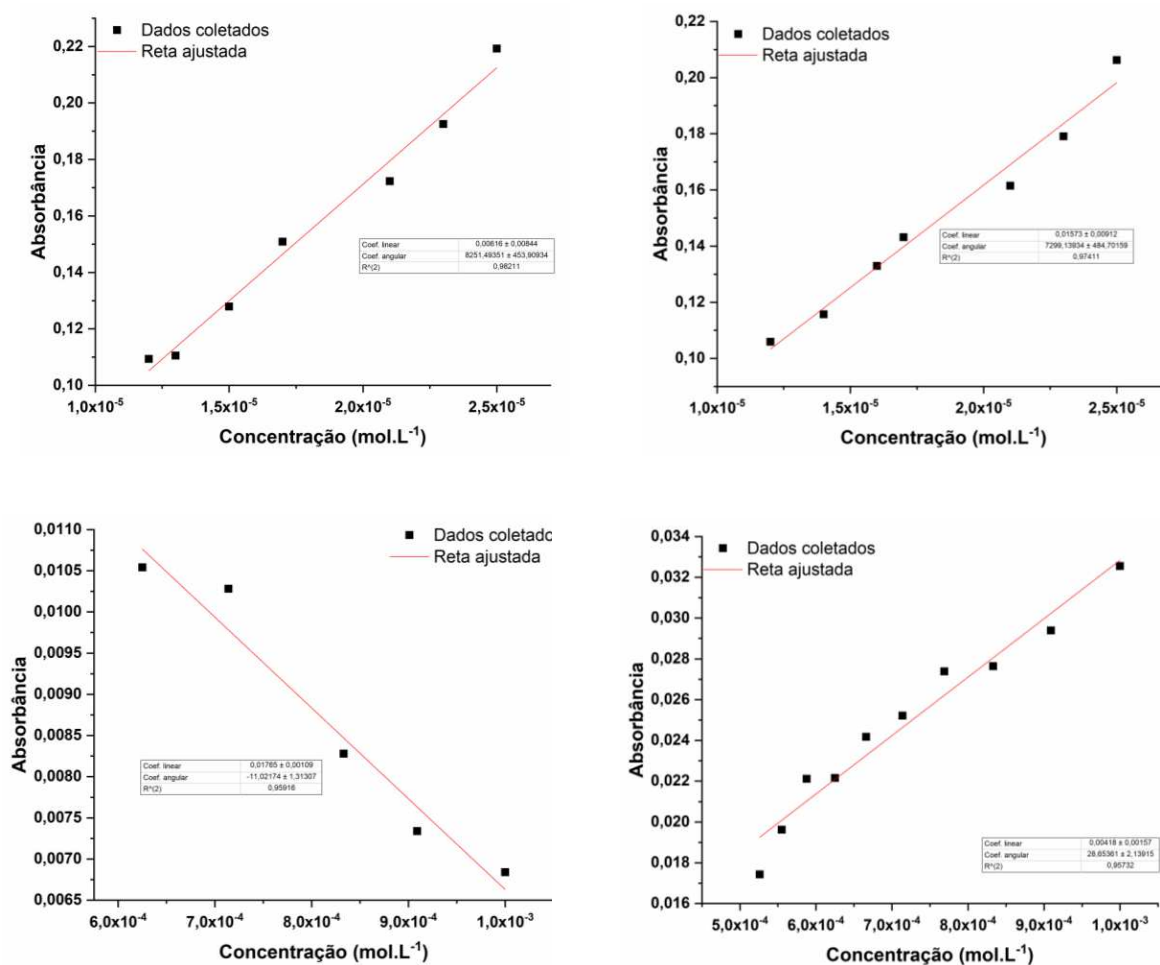
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 135 – Espectros de absorção eletrônica na região do UV-VIS das diluições do complexo Cu-4,7DCQ em DMSO.



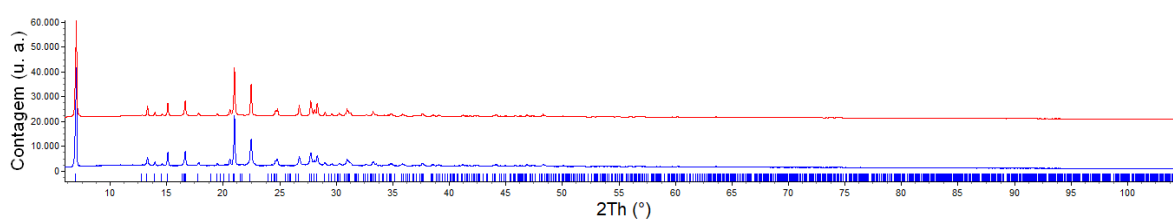
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Reta ajustada 5 – Curvas de calibração (Absorbância vs. Concentração), 309 nm, 323 nm, 456 nm e 837 nm, respectivamente, para diluições do complexo Cu-4,7DCQ.



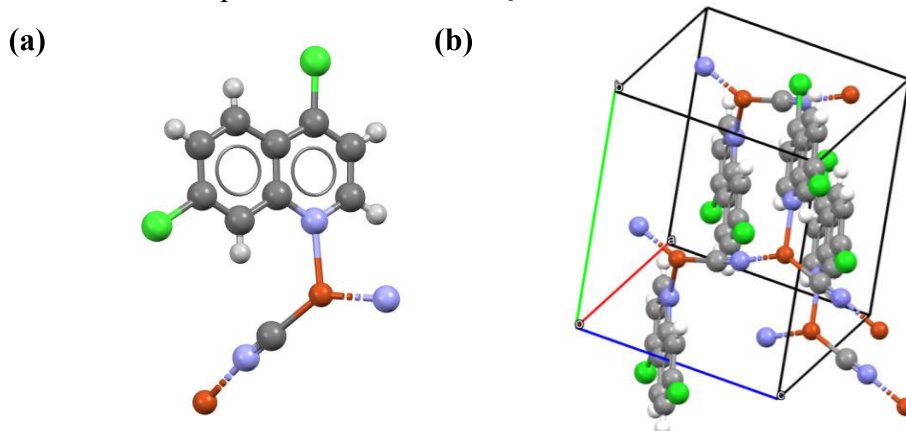
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 136 – Difratomogramas experimental (azul) do complexo Cubpy-4,7DCQ, calculado (vermelho) para o complexo Cu-4,7DCQ, e planos hkl na parte inferior para o complexo Cu-4,7DCQ.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 137 – Representação da unidade assimétrica (a) e cela unitária (b) da estrutura cristalina do composto $\text{CuPPh}_3\text{-4,7DCQ}$.



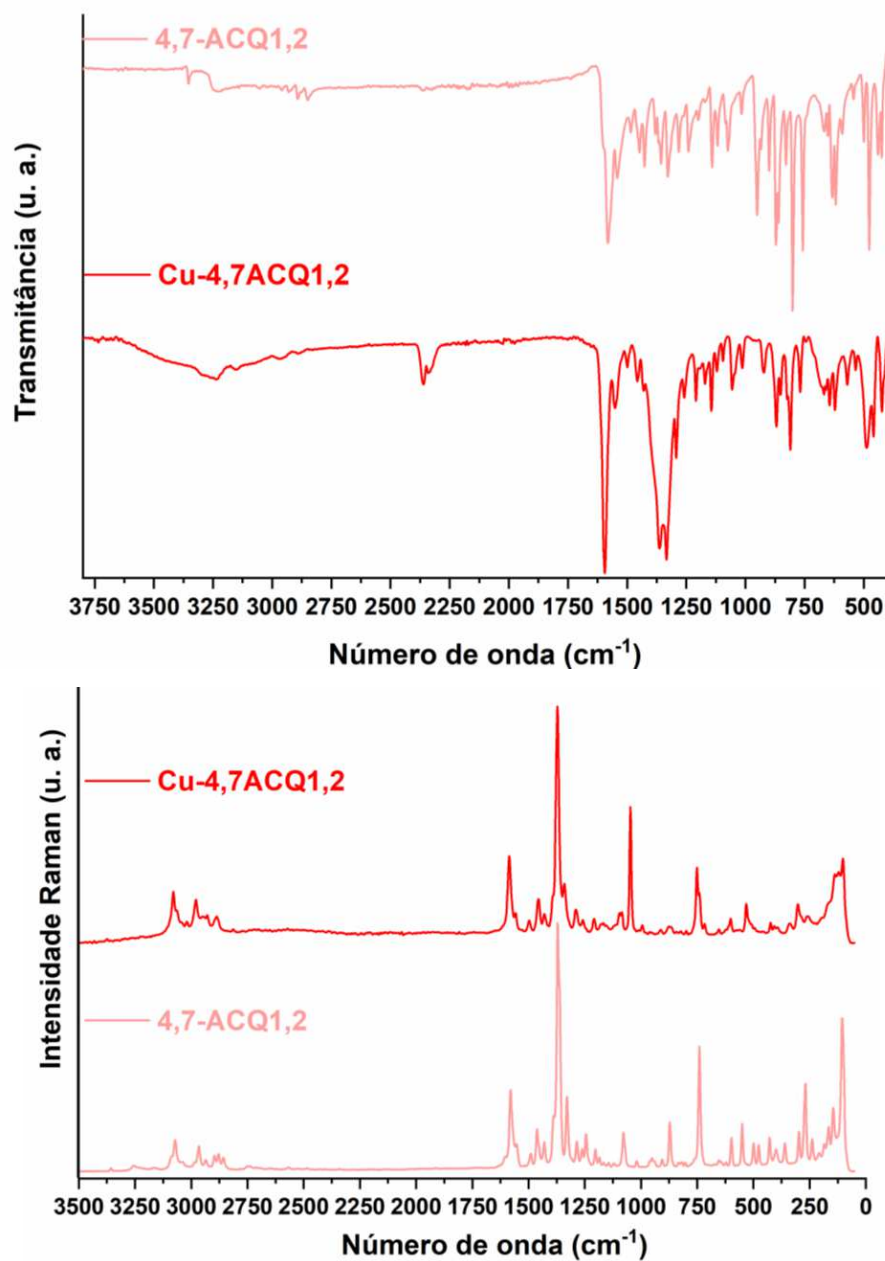
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Tabela 59 - Dados cristalográficos do composto $\text{CuPPh}_3\text{-4,7DCQ}$.

$\text{CuPPh}_3\text{-4,7DCQ}$	
Fórmula empírica	$\text{CuC}_{10}\text{H}_5\text{Cl}_2\text{N}_2$
Massa molecular ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	287,60
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	Cc
a (Å)	12,110(1)
b (Å)	9,6137(7)
c (Å)	9,2236(8)
β (°)	104,974(9)
V (Å³)	1036,13(15)
Z	4
d_{calc} ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1,84(4)
μ (mm^{-1})	7,41(2)
Número de parâmetros	136
R1/wR2/GOF	0,0884/0,2525/1,1980

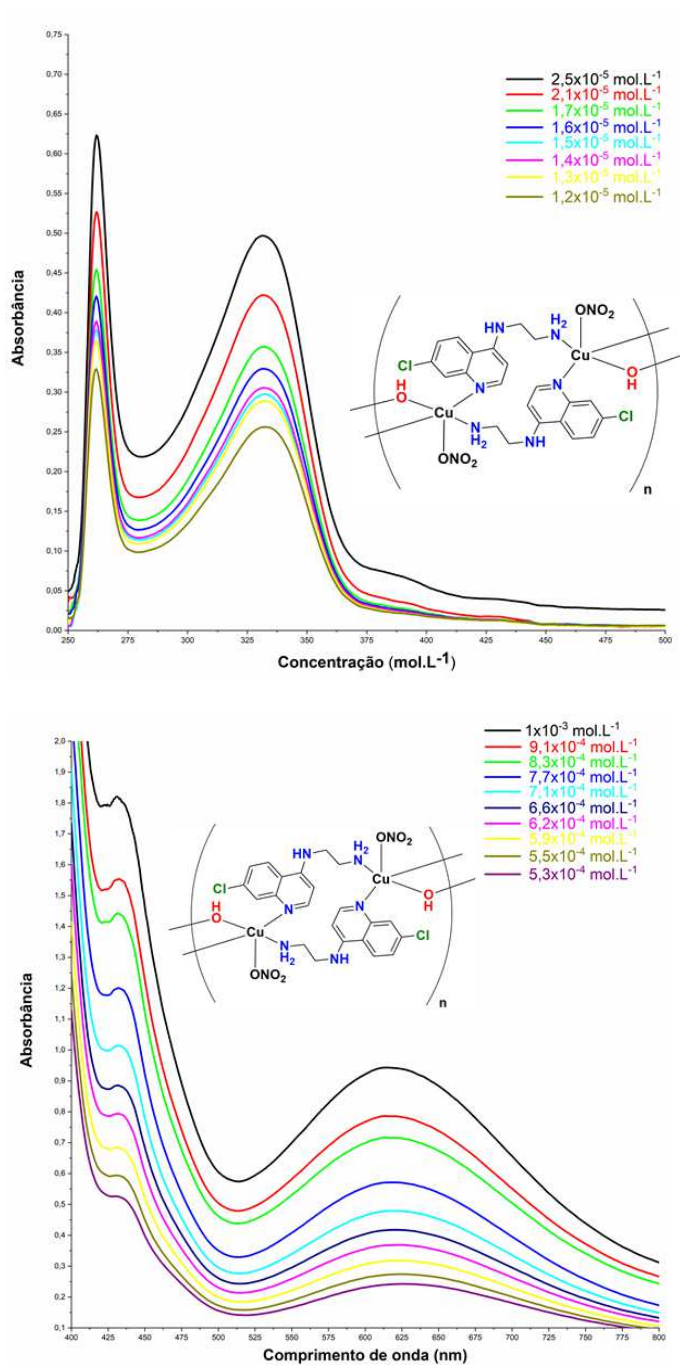
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 138 – Comparação entre os espectros de absorção vibracional na região do Infravermelho e espalhamento Raman do Cu-4,7ACQ1,2 e ligante 4,7-ACQ1,2 (256 coad. - IV; 1024 coad. 15 mW- Raman).



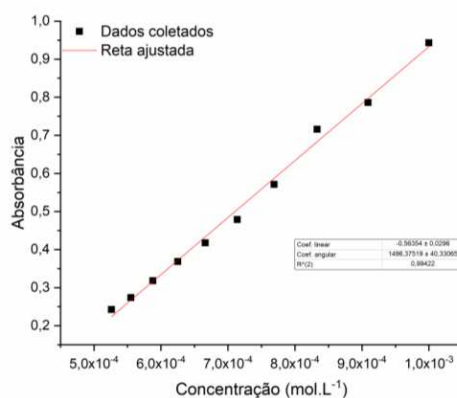
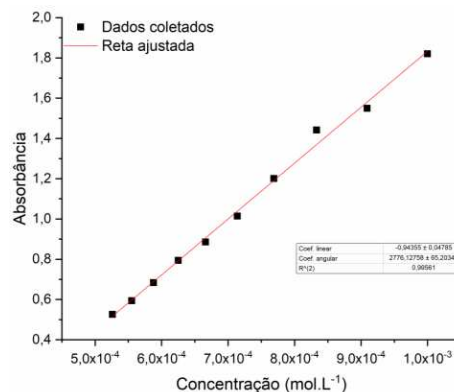
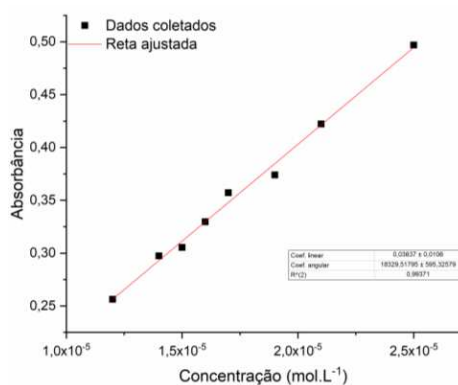
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 139 – Espectros de absorção eletrônica na região do UV-VIS das diluições do complexo Cu-4,7ACQ1,2 em DMSO.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Reta ajustada 6 – Curvas de calibração (Absorbância vs. Concentração), 331 nm, 437 nm e 615 nm, respectivamente, para diluições do complexo Cu-4,7ACQ1,2.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Equação 2 - Parâmetro estrutural (τ)

$$\tau_5 = (\beta - \alpha) \cdot (60^\circ)^{-1} \cong 0,01667\beta - 0,01667\alpha$$

Geometria pirâmide de base quadrada

$$(\beta = \alpha = 180^\circ)$$

$$\tau_5 = 0$$

Geometria bipirâmide trigonal

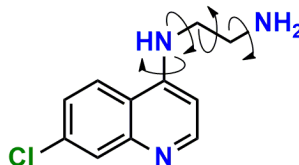
$$(\beta = 180^\circ, \alpha = 120^\circ)$$

$$\tau_5 = 1$$

Onde: $\beta > \alpha$ são os dois maiores ângulos de valência do centro de coordenação.

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 140 – Molécula 4,7-ACQ1,2 e seus respectivos ângulos de torção. Todos os ângulos de torção, rotação e variáveis de translação foram deixados livres no procedimento de refinamento.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Algoritmo 1 – Etapa de refinamento da estrutura cristalina Cu-4,7ACQ1,2.

```
chi2_convergence_criteria 0.00001
convolution_step 40
do_errors
'-----
'INSERT LEBAIL 1 + LP_Factor(0)
r_exp 0.429 r_exp_dash 2.005 r_wp 2.569 r_wp_dash 12.016 r_p 1.997 r_p_dash 11.825
weighted_Durbin_Watson 0.079 gof 5.994
xdd "Kaique_29-9-2021.raw"
r_exp 0.429 r_exp_dash 2.005 r_wp 2.569 r_wp_dash 12.016 r_p 1.997 r_p_dash 11.825
weighted_Durbin_Watson 0.079 gof 5.994
bkg @ 42822.6`_92.5216815 -6446.93404`_132.030001 -4189.5243`_75.0869183 1297.09187`_76.7414648 -
43.6511848`_75.7469002 729.079677`_81.5030907 -1794.02329`_79.5116042 810.394496`_71.8742991
636.911171`_74.5523664 -840.335992`_80.2998188 174.81872`_64.7545901 508.117397`_64.1549788
start_X 7
finish_X 50
Specimen_Displacement(@, -0.16300`_0.00949)
Rp 280
Rs 280
LP_Factor(0)
lpsd_th2_angular_range_degrees 2.94
lpsd_equitorial_divergence_degrees 0.3
lpsd_equitorial_sample_length_mm 30
Simple_Axial_Model(2.22538)
'Absorption(3.122066952_LIMIT_MIN_3)
lam
ymin_on_ymax 0.001
la 0.653817 lo 1.540596 lh 0.501844
la 0.346183 lo 1.544493 lh 0.626579
```

```

***** Correction for Absorption *****
***** Macro for Intensity Correction on Sample Thickness *****
macro Sample_Thickness_mm_Intensity(mu,t)
{ scale_pks = (1 - Exp(- 0.1 mu t / Sin(Th))); }
prm !thick 0.10 'mm
prm !mu 26.76586
Sample_Thickness_mm_Intensity(mu, thick)
*****

STR(P-1)
CS_L(@, 22.11846`_0.23523)
al @ 113.45058`_0.02093
be @ 113.05649`_0.01445
ga @ 75.63302`_0.02141
a @ 8.09249`_0.00185
b @ 11.58070`_0.00293
c @ 10.17406`_0.00325
r_bragg 0.643548073
phase_name Cu-4,7ACQ1,2
MVW( 728.497, 800.028186`_0.400129375, 100.000`_0.000)
Phase_Density_g_on_cm3( 1.51207`_0.00076)
'Preferred_Orientation (@, 0.83806 min 0.7 max 1.3, , 0 3 2)
'INSERT TRIAL MODEL
scale @ 0.0176028924`_0.00035
prm B 2.43597`_0.43336 min 0 max 20
Anti_Bump(6, O, Cu, 2.0, 100)
'Metal ion
site Cu x @ 0.46574`_0.00191 y @ 0.12640`_0.00181 z @ 0.64953`_0.00224 occ Cu 1 beq = B;
num_posns 2
'OH-
site Ohid x 0.51827 y 0.07158 z 0.44446 occ O 1 beq = B; num_posns 2
site Hhid x 0.50234 y 0.07023 z 0.34627 occ H 1 beq = B; num_posns 2
rigid
z_matrix Ohid
z_matrix Hhid O 0.95
Rotate_about_axes (@ 340.21204`_2131.01392 , @ -200.49610`_1038.24605 , @ 227.88345`_20115.61603)
Translate ( @ 0.51827`_0.01071, @ 0.07158`_0.00940, @ 0.44446`_0.00120)
'Atoms for first nitrate
site Nnit x 1.02773 y 0.90361 z 0.63664 occ N 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site Onit2 x 0.89035 y 0.86623 z 0.53346 occ O 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site Onit x 1.02707 y 0.95156 z 0.76714 occ O 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3

```

```

site Onit3 x 1.16577 y 0.89305 z 0.60932 occ O 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
rigid
z_matrix Nnit
z_matrix Onit2 Nnit 1.22
z_matrix Onit Nnit 1.22 Onit2 120
z_matrix Onit3 Nnit 1.22 Onit 120 Onit2 180
Rotate_about_axes (@ 290.79003`_3.91178 , @ -255.79407`_2.27863 , @ 143.65178`_3.25407)
Translate (@ 1.02773`_0.00267, @ 0.90361`_0.00150, @ 0.63664`_0.00212)
' Atoms for 4,7-ACQ1,2
site N1 x 0.53167 y 0.68783 z 0.30869 occ N 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site C2 x 0.38815 y 0.66278 z 0.17813 occ C 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site C3 x 0.32660 y 0.54704 z 0.11291 occ C 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site C4 x 0.40856 y 0.45635 z 0.17824 occ C 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site N11 x 0.34293 y 0.33294 z 0.10870 occ N 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site N14 x 0.47489 y 0.15552 z -0.07986 occ N 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site C10 x 0.55208 y 0.48139 z 0.30880 occ C 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site C9 x 0.61363 y 0.59713 z 0.37403 occ C 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site C8 x 0.75715 y 0.62218 z 0.50459 occ C 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site C7 x 0.83911 y 0.53148 z 0.56992 occ C 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site C6 x 0.77756 y 0.41574 z 0.50470 occ C 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site C5 x 0.63404 y 0.39070 z 0.37414 occ C 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site C12 x 0.20974 y 0.29910 z -0.04197 occ C 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site C13 x 0.30222 y 0.21278 z -0.15690 occ C 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site H2 x 0.33090 y 0.72614 z 0.13249 occ H 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site H3 x 0.22634 y 0.52955 z 0.02171 occ H 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site H8 x 0.80015 y 0.70303 z 0.55015 occ H 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site H6 x 0.83481 y 0.35239 z 0.55034 occ H 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site H5 x 0.59104 y 0.30985 z 0.32858 occ H 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site H11 x 0.40015 y 0.28609 z 0.17615 occ H 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site H12a x 0.15257 y 0.37363 z -0.06631 occ H 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site H12b x 0.12174 y 0.25632 z -0.04466 occ H 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site H13a x 0.32097 y 0.26081 z -0.20589 occ H 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site H13b x 0.22824 y 0.14824 z -0.23032 occ H 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site H14a x 0.45627 y 0.10743 z -0.03088 occ H 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site H14b x 0.53269 y 0.10158 z -0.15168 occ H 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site Cl x 1.02379 y 0.56371 z 0.73792 occ Cl 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
rigid
z_matrix N1
z_matrix C2 N1 1.36
z_matrix C3 C2 1.36 N1 120

```



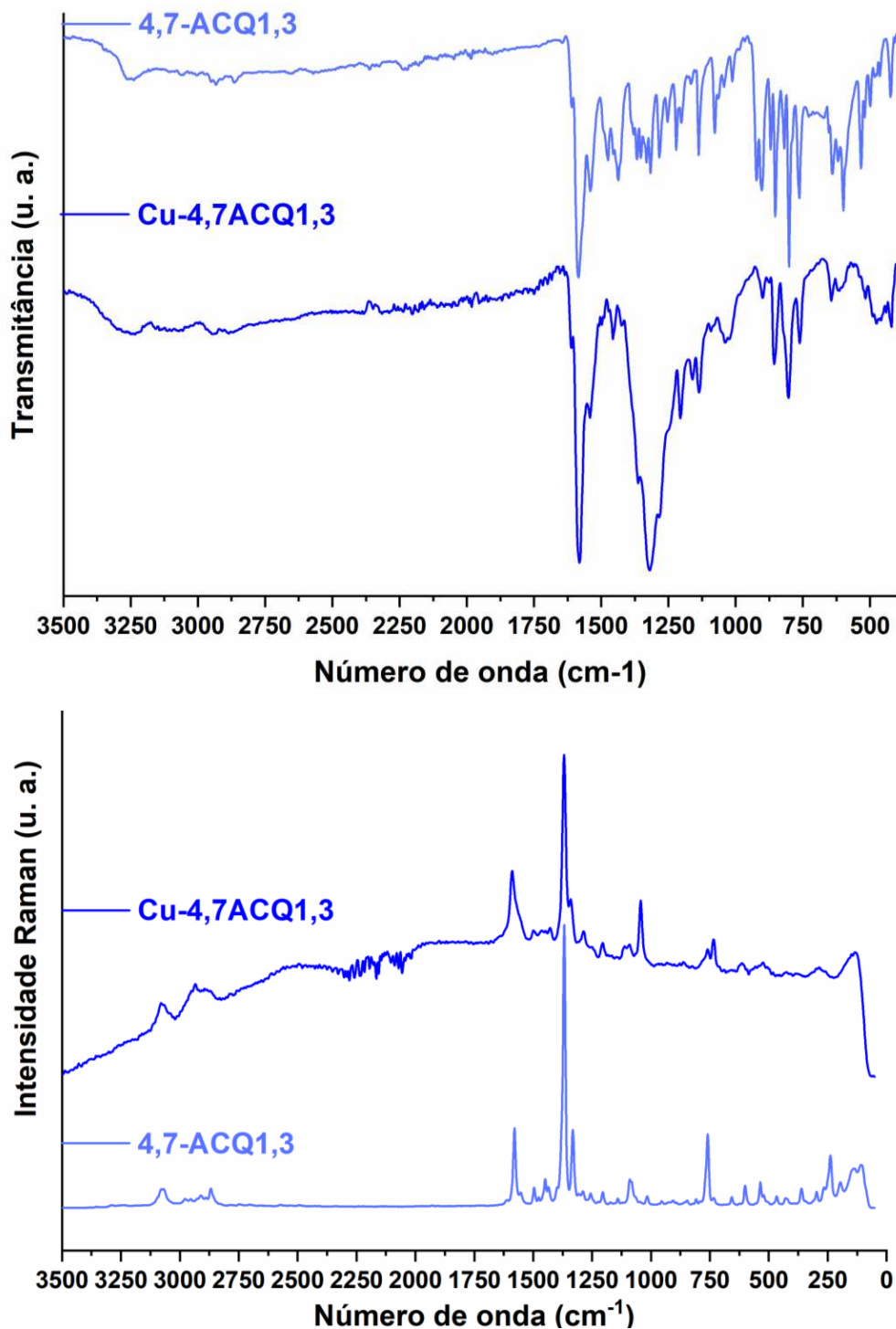
```

z_matrix C4 C3 1.36 C2 120 N1 0
z_matrix C10 C4 1.36 C3 120 N1 0
z_matrix C9 C10 1.36 C4 120 N1 0
z_matrix C8 C9 1.36 C10 120 N1 180
z_matrix C7 C8 1.36 C9 120 N1 180
z_matrix C1 C7 1.75 C8 120 C9 180
z_matrix C6 C7 1.36 C8 120 C1 180
z_matrix C5 C6 1.36 C7 120 C1 180
z_matrix N11 C4 1.45 C3 120 C1 180
z_matrix C12 N11 1.45 C4 120 C3 0
z_matrix C13 C12 1.52 N11 109.5 C4 180
z_matrix N14 C13 1.45 C12 109.5 N11 180
z_matrix H2 C2 0.95 C3 120 N1 180
z_matrix H3 C3 0.95 C2 120 N1 180
z_matrix H8 C8 0.95 C9 120 C7 180
z_matrix H6 C6 0.95 C5 120 C7 180
z_matrix H5 C5 0.95 C6 120 C10 180
z_matrix H11 N11 0.95 C4 109.5 C10 0
z_matrix H12a C12 0.95 N11 109.5 C4 60
z_matrix H12b C12 0.95 N11 109.5 C4 300
z_matrix H13a C13 0.95 C12 109.5 N11 60
z_matrix H13b C13 0.95 C12 109.5 N11 300
z_matrix H4a N14 0.95 C13 109.5 N11 60
z_matrix H4b N14 0.95 C13 109.5 N11 180
Rotate_about_points (@ 200.22339`_4.10194 , C12, C13, " H13a H13b N14 H14a H14b ")
Rotate_about_points (@ -77.98398`_2.52257 , N11, C12, " H12a H12b C13 H13a H13b N14 H14a H14b ")
Rotate_about_points (@ 9.86430`_1.35659 , C4, N11, " H11 C12 H12a H12b C13 H13a H13b N14 H14a
H14b")
Rotate_about_axes (@ -86.21619`_0.31281 , @ 193.11637`_0.50952 , @ -238.09194`_0.36855 )
Translate (@ 0.53167`_0.00345, @ 0.68783`_0.00189, @ 0.30869`_0.00304)
Out_CIF_STR(Cu-4,7ACQ1,2_RF.cif)

```

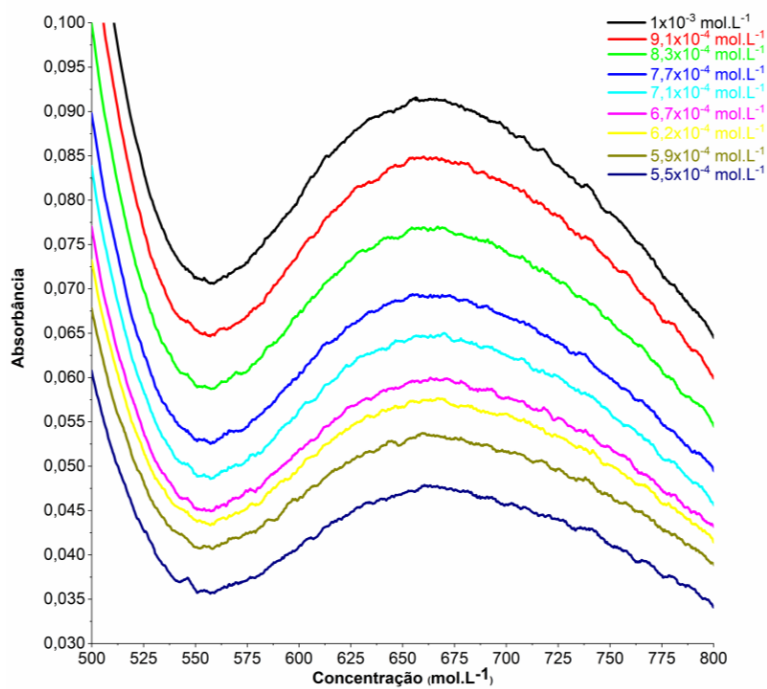
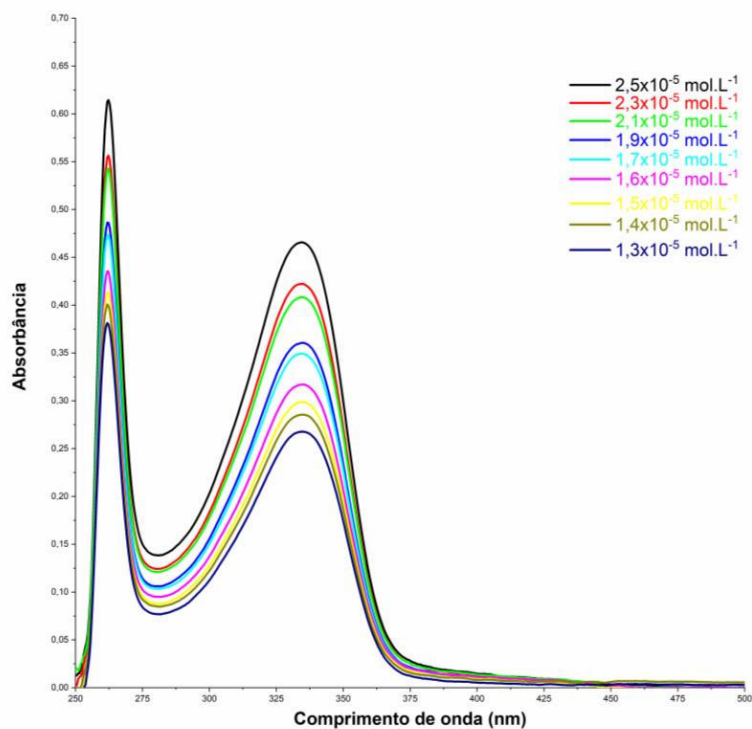
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 141 – Comparação entre os espectros de absorção vibracional na região do Infravermelho e espalhamento Raman do Cu-4,7ACQ1,3 e ligante 4,7-ACQ1,3 (256 coad. - IV; 1024 coad. 15 mW- Raman).



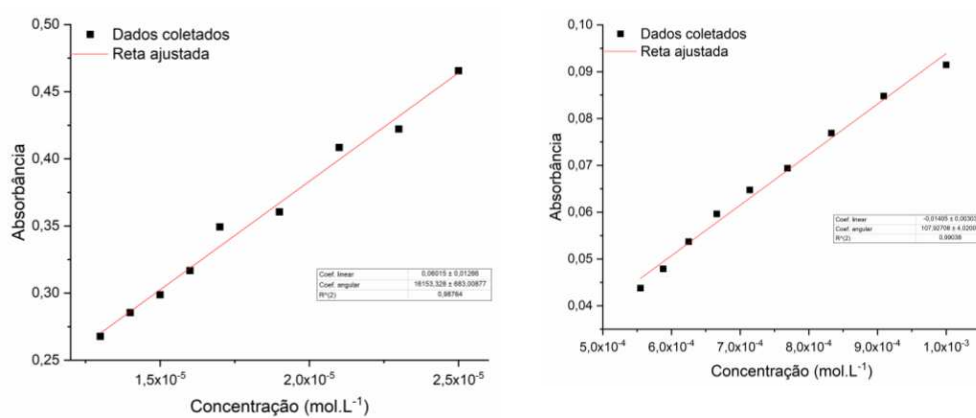
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 142 – Espectros de absorção eletrônica na região do UV-VIS das diluições do complexo Cu-4,7ACQ1,3 em DMSO.



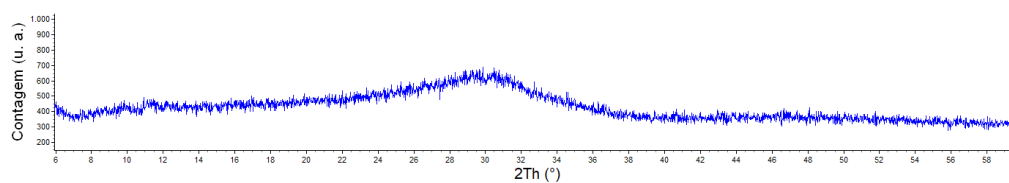
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Reta ajustada 7 – Curvas de calibração (Absorbância vs. Concentração), 334 nm e 659 nm, respectivamente, para diluições do complexo Cu-4,7ACQ1,3.



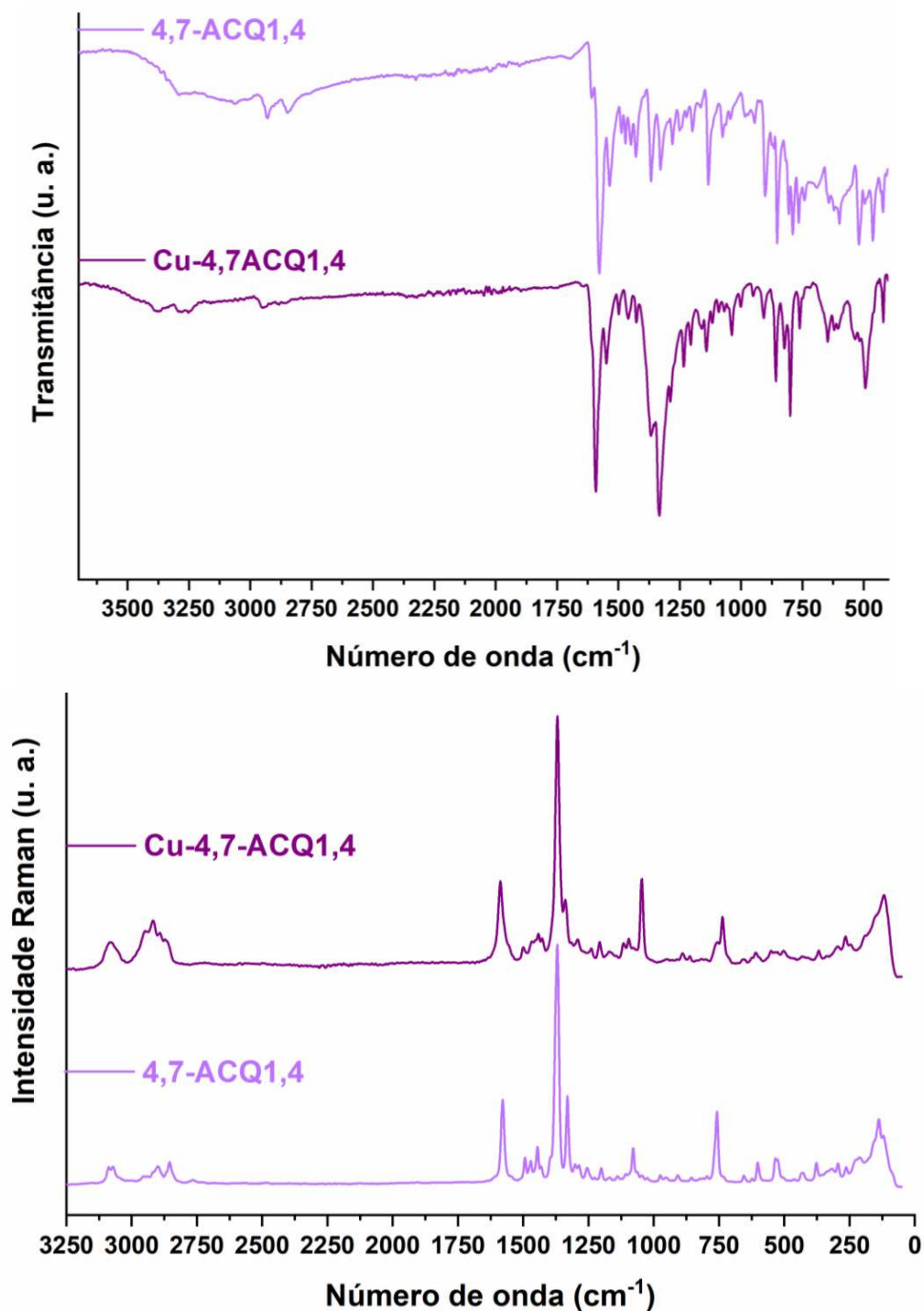
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 143 – Difratoograma experimental para o complexo Cu-4,7ACQ1,3.



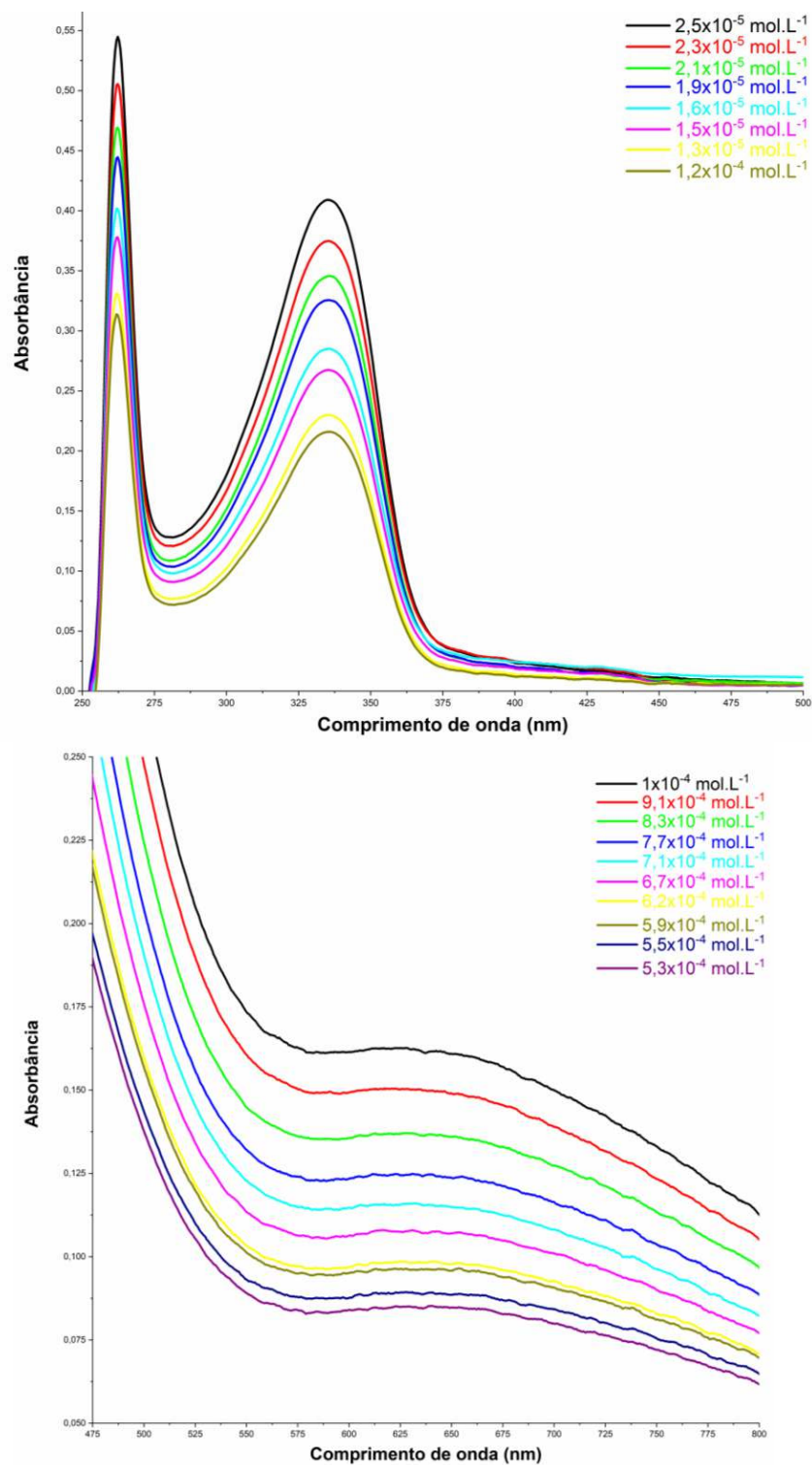
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 144 – Comparação entre os espectros de absorção vibracional na região do Infravermelho e espalhamento Raman do Cu-4,7ACQ1,4 e ligante 4,7-ACQ1,4 (256 coad. - IV; 1024 coad. 15 mW- Raman).



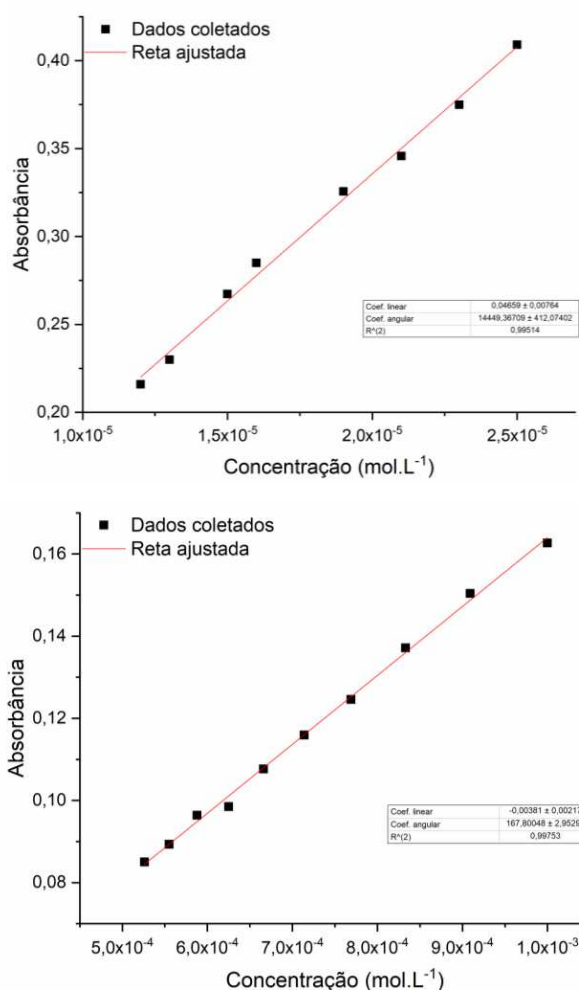
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 145 – Espectros de absorção eletrônica na região do UV-VIS das diluições do complexo Cu-4,7ACQ1,4 em DMSO.



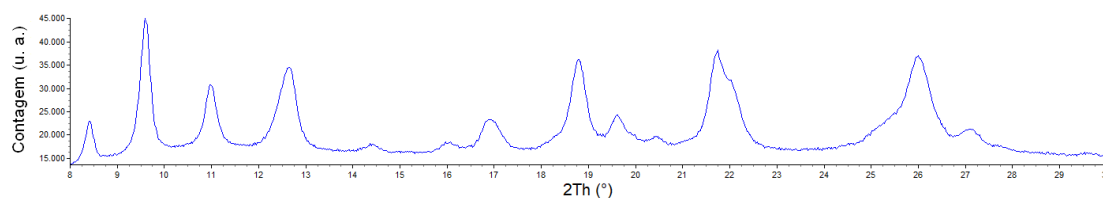
Fonte: Próprio autor (2022).

Reta ajustada 8 – Curvas de calibração (Absorbância vs. Concentração), 335 nm e 628 nm, respectivamente, para diluições do complexo Cu-4,7ACQ1,4.



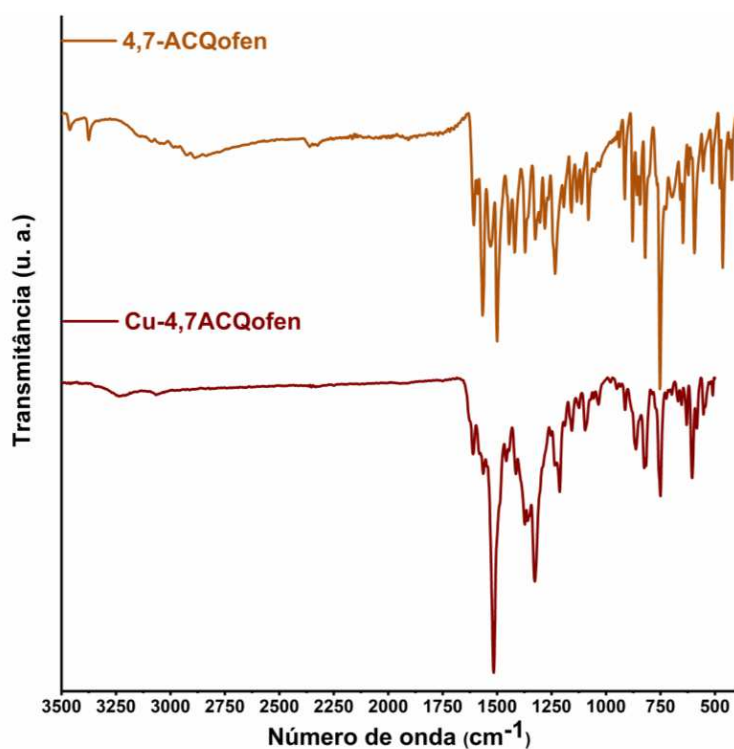
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 146 – Difratograma experimental para o complexo Cu-4,7ACQ1,4.



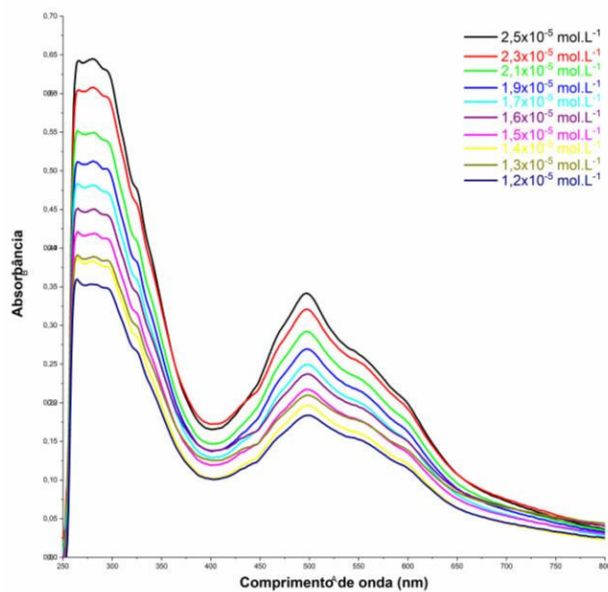
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 147 – Comparação entre os espectros de absorção vibracional na região do Infravermelho do complexo Cu-4,7ACQofen e ligante 4,7-ACQofen (256 coad.).



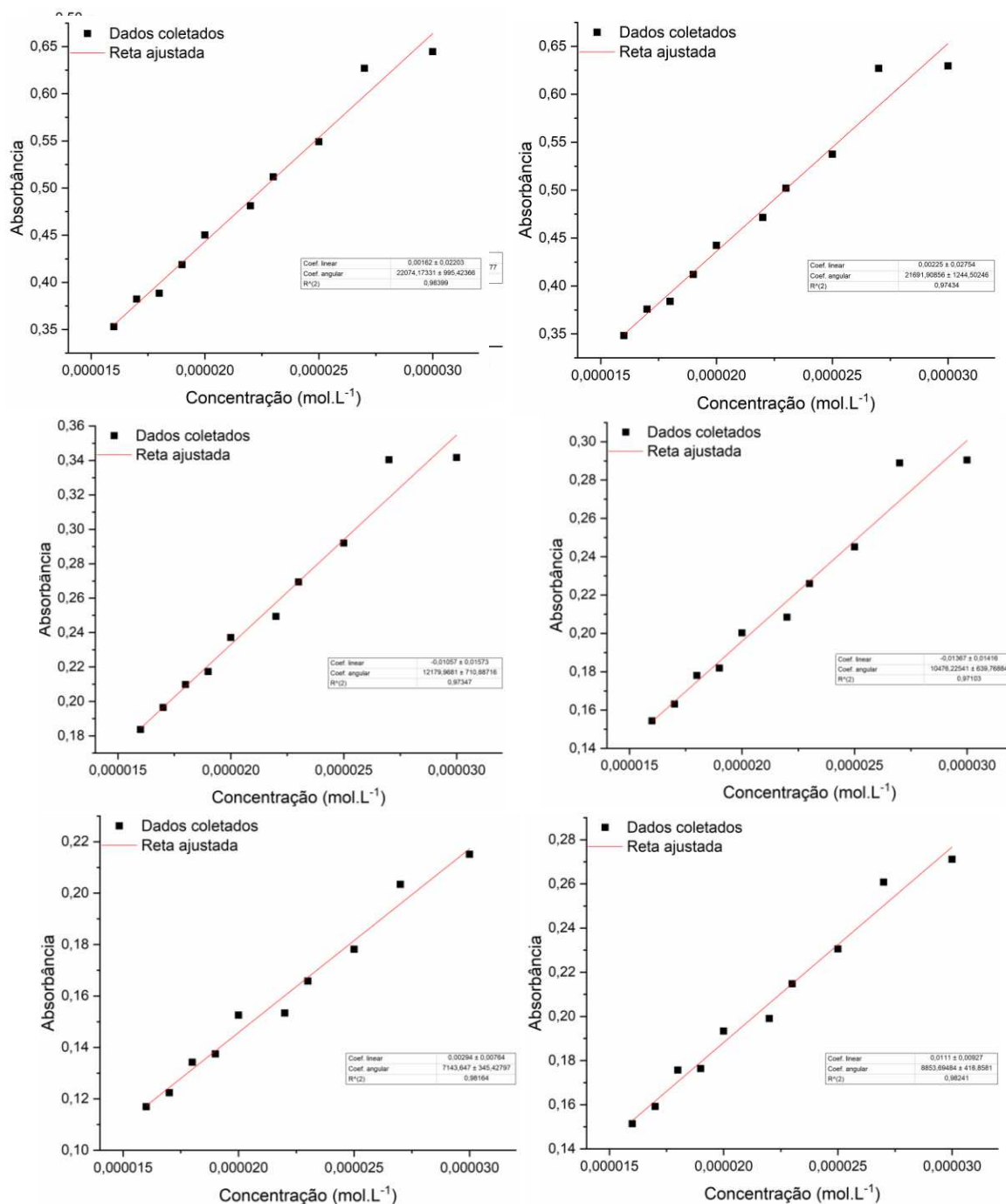
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 148 – Espectros de absorção eletrônica na região do UV-VIS das diluições do complexo Cu-4,7ACQofen em DMSO.



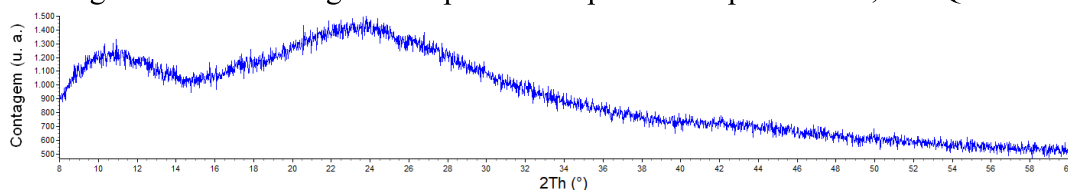
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Reta ajustada 9 – Curvas de calibração (Absorbância vs. Concentração), 282 nm, 295 nm, 325 nm, 468 nm, 498 nm, 553 nm e 597 nm, respectivamente, para diluições do complexo Cu-4,7ACQofen.



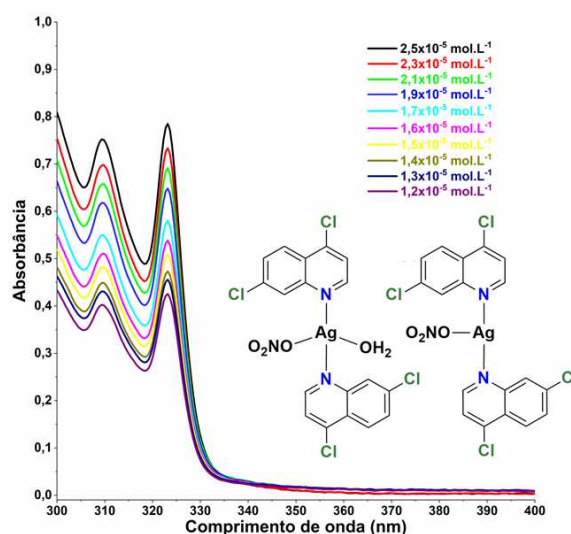
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 149 – Difratoograma experimental para o complexo Cu-4,7ACQofen.



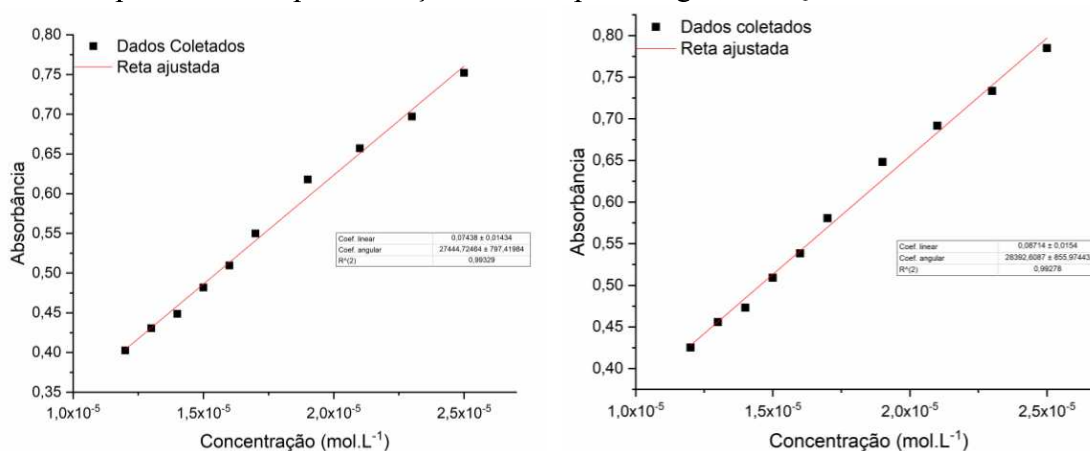
Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Figura 150 – Espectros de absorção eletrônica na região do UV-VIS das diluições do complexo Ag-4,7DCQ em DMSO.



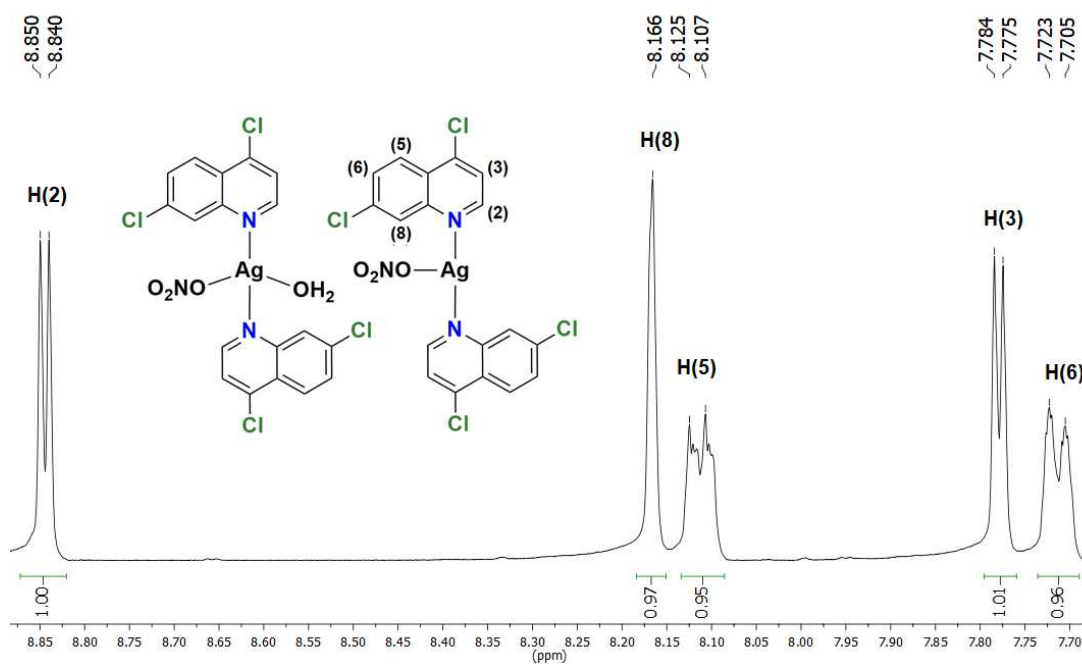
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Reta ajustada 10 – Curvas de calibração (Absorbância vs. Concentração), 309 nm e 323 nm, respectivamente para diluições do complexo Ag-4,7DCQ em DMSO. Fonte:



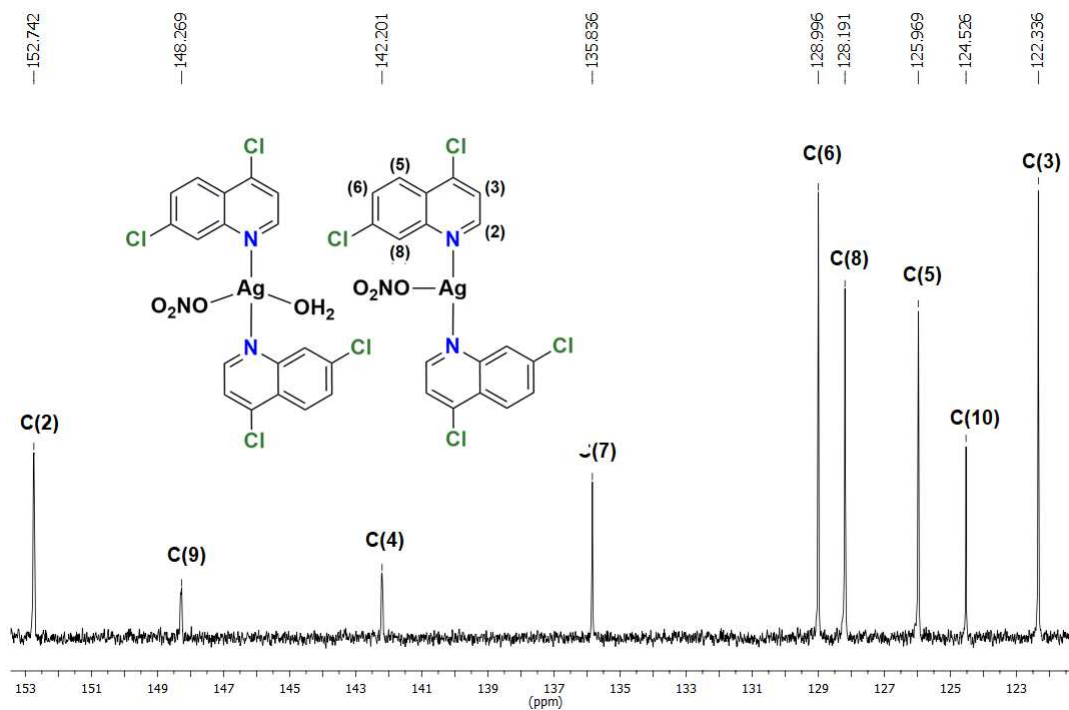
Elaborado pelo autor (2022).

Figura 151 – Espectro de RMN de ^1H do complexo Ag-4,7DCQ. (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$)



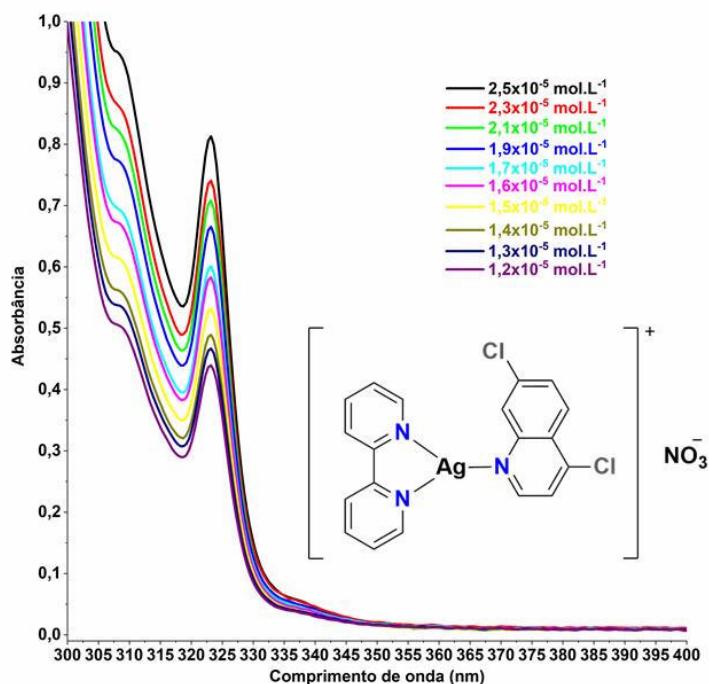
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 152 – Espectro de RMN de ^{13}C do complexo Ag-4,7DCQ. (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$)



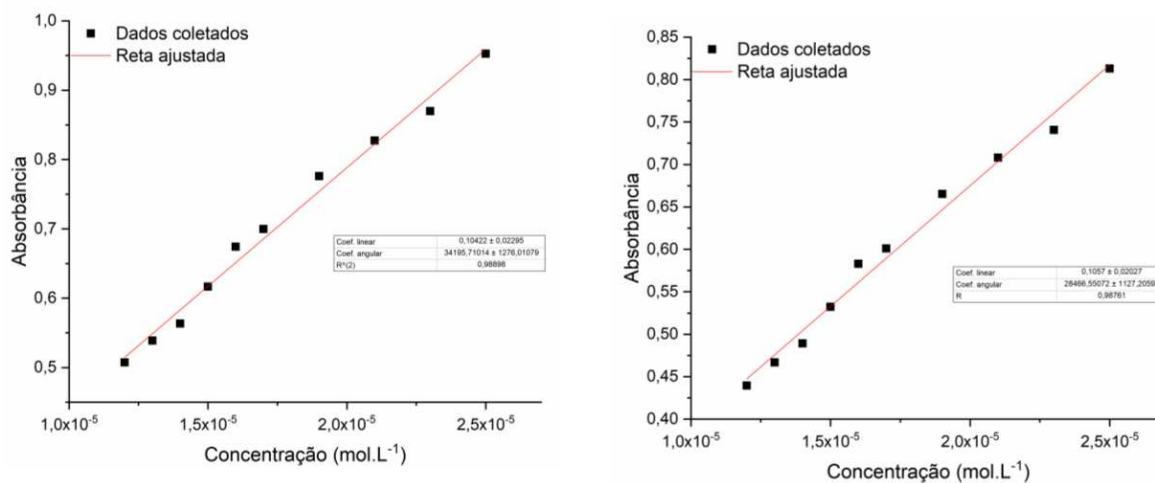
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 153 – Espectros de absorção eletrônica na região do UV-VIS das diluições do complexo Agbpy-4,7DCQ em DMSO.



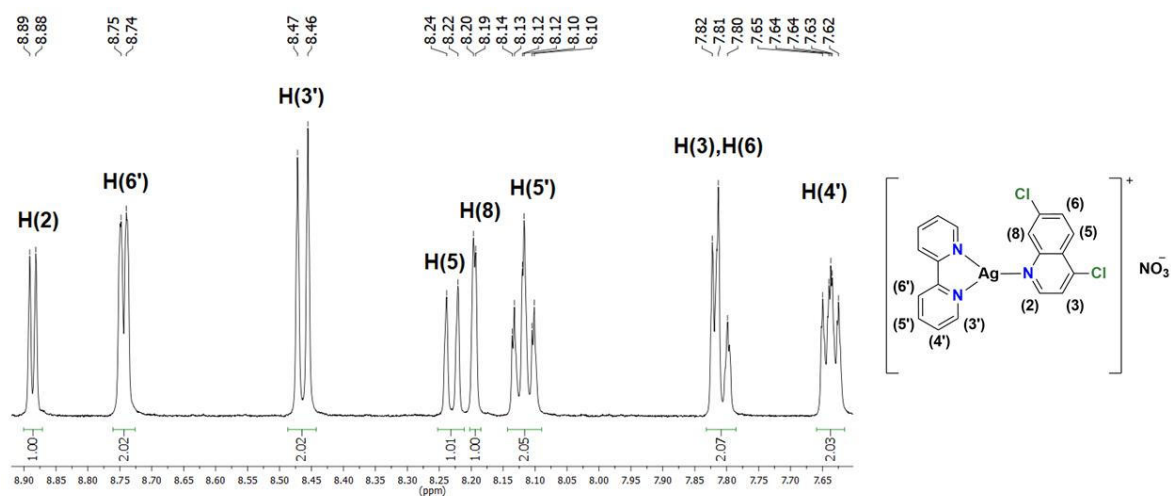
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Reta ajustada 11 – Curvas de calibração (Absorbância vs. Concentração), 307 nm e 323 nm, respectivamente para diluições do complexo Agbpy-4,7DCQ em DMSO.



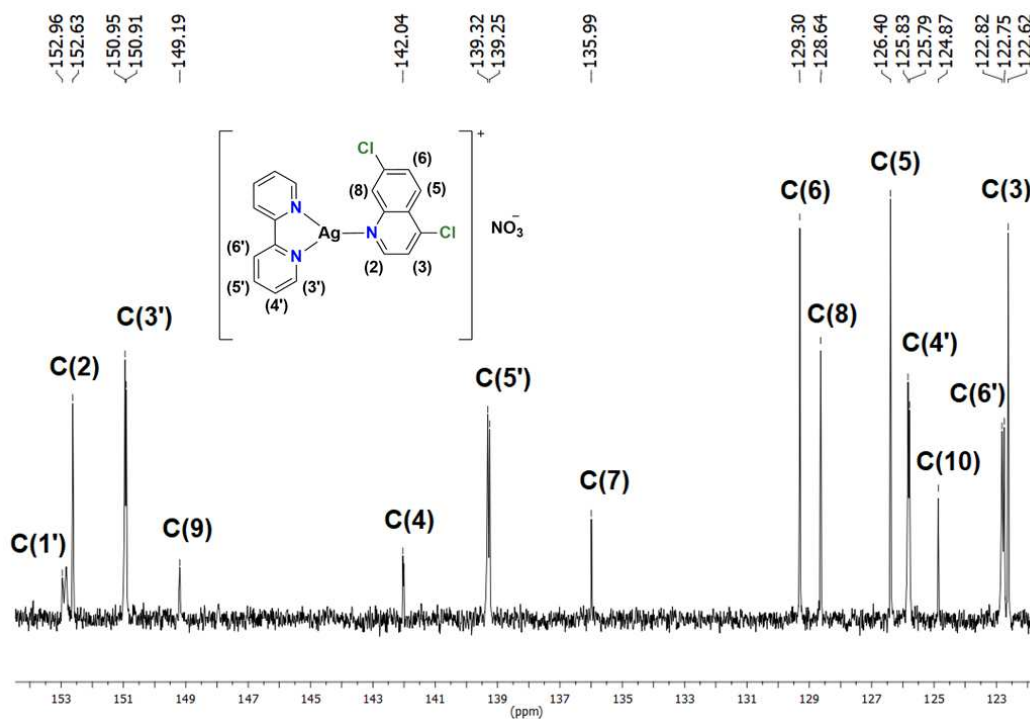
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 154 – Espectro de RMN de ^1H do complexo Agbpy-4,7DCQ. (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$)



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 155 – Espectro de RMN de ^{13}C do complexo Agbpy-4,7DCQ. (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$)



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Algoritmo 2 – Etapa de refinamento da estrutura cristalina Agbpy-4,7DCQ.

```

chi2_convergence_criteria 0.0000000000001
convolution_step 40
do_errors
iters 1000000
'-----
'INSERT LEBAIL 1 + LP_Factor(0)
r_exp 1.574 r_exp_dash 3.549 r_wp 12.114 r_wp_dash 27.312 r_p 8.612 r_p_dash 26.598
weighted_Durbin_Watson 0.324 gof 7.697
xdd "AgBpy_4,7_0,5s_6_105_002_slit06_14h_SD020.raw"
r_exp 1.574 r_exp_dash 3.549 r_wp 12.114 r_wp_dash 27.312 r_p 8.612 r_p_dash 26.598
weighted_Durbin_Watson 0.324 gof 7.697
bkg @ 2965.91653`_11.9893379 -2254.01261`_16.9748043 683.151776`_14.7447116 -
82.2301422`_13.9498508 107.685356`_12.8963447 -101.160984`_10.9324125 89.5468095`_10.0403203
Specimen_Displacement(@, 0.01508`_0.00183)
Rp 280
Rs 280
LP_Factor(0)
lpsd_th2_angular_range_degrees 2.94
lpsd_equitorial_divergence_degrees 0.3
lpsd_equitorial_sample_length_mm 20
Simple_Axial_Model(6.76728)
Absorption(@, 13.67509`_0.40889)
lam
ymin_on_ymax 0.001
la 0.653817 lo 1.540596 lh 0.501844
la 0.346183 lo 1.544493 lh 0.626579
'***** Correction for Absorption *****
'***** Macro for Intensity Correction on Sample Thickness *****
macro Sample_Thickness_mm_Intensity(mu,t)
{ scale_pks = (1 - Exp(- 0.1 mu t / Sin(Th))); }
prm !thick 0.10 'mm
prm !mu 1.69850
Sample_Thickness_mm_Intensity(mu, thick)
'*****
STR(p-1)
CS_L(@, 455.52517`_21.49575)
al @ 107.42828`_0.00530
be @ 93.98881`_0.00380

```

```

ga @ 108.28562`_0.00423
a @ 8.43474`_0.00045
b @ 10.59973`_0.00054
c @ 12.08103`_0.00078
r_bragg 4.72051967
phase_name Agbpy-4,7DCQ
MVW( 1048.223, 962.418262`_0.105785925, 100.000`_0.000)
Phase_Density_g_on_cm3( 1.80859`_0.00020)
'Preferred_Orientation (@, 1.25047`_0.00823 min 0.7 max 1.3, , 0 1 0)
spherical_harmonics_hkl sh
sh_order 8 load sh_Cij_prm {
y00 !sh_c00 1.00000
y20 sh_c20 -0.32145`_0.03022
y21p sh_c21p 0.49057`_0.03051
y21m sh_c21m -0.11923`_0.02313
y22p sh_c22p 0.06733`_0.03272
y22m sh_c22m -0.11110`_0.02447
y40 sh_c40 -0.18840`_0.03709
y41p sh_c41p -0.24237`_0.04589
y41m sh_c41m 0.19493`_0.03375
y42p sh_c42p 0.41283`_0.03500
y42m sh_c42m -0.24804`_0.03187
y43p sh_c43p -0.07536`_0.03826
y43m sh_c43m -0.43762`_0.03067
y44p sh_c44p -0.04276`_0.03133
y44m sh_c44m 0.09076`_0.03341
y60 sh_c60 0.01737`_0.00444
y61p sh_c61p -0.28247`_0.04889
y61m sh_c61m 0.28658`_0.04018
y62p sh_c62p -0.50701`_0.04344
y62m sh_c62m 0.01673`_0.04393
y63p sh_c63p -0.04602`_0.03930
y63m sh_c63m 0.01672`_0.03530
y64p sh_c64p -0.13506`_0.03665
y64m sh_c64m -0.31340`_0.04166
y65p sh_c65p -0.16179`_0.04135
y65m sh_c65m -0.34710`_0.02583
y66p sh_c66p -0.17032`_5038625.50538
y66m sh_c66m -0.17032`_5038625.50538
y80 sh_c80 -0.26446`_0.04694

```

```

y81p sh_c81p -0.14211`_0.07421
y81m sh_c81m -0.72602`_0.04397
y82p sh_c82p 0.33193`_0.04126
y82m sh_c82m 0.03500`_0.05234
y83p sh_c83p 0.23866`_0.05165
y83m sh_c83m -0.09684`_0.03544
y84p sh_c84p -0.02160`_0.03207
y84m sh_c84m -0.07045`_0.04986
y85p sh_c85p 0.28158`_0.04198
y85m sh_c85m 0.17924`_0.03650
y86p sh_c86p 0.02097`_0.03152
y86m sh_c86m 0.10363`_0.04348
y87p sh_c87p -0.46855`_0.03605
y87m sh_c87m -0.05521`_0.03837
y88p sh_c88p -0.12903`_0.03772
y88m sh_c88m 0.00794`_0.04677
} load sh_Cij_prm {
}
scale_pks = sh;
'INSERT TRIAL MODEL
scale @ 0.0153274527`_0.0003
prm B 0.00000`_0.21606_LIMIT_MIN_0 min 0 max 20
'Anti_Bump(6, C2, C31, 1.55, 1000)
'Anti_Bump(6, C*, C*, 2.4, 1000)
'Anti_Bump(6, N*, C*, 1.75, 1000)
box_interaction to_N 0 Ag N1 !A1 = (R-2.4)^2; penalty = (100) !A1 ;
box_interaction to_N 0 Ag N1a !A2 = (R-2.4)^2; penalty = (100) !A2 ;
box_interaction to_N 0 Ag N2a !A3 = (R-2.4)^2; penalty = (100) !A3 ;
' Metal ion
site Ag x @ 0.96643`_0.00060 y @ 1.10071`_0.00052 z @ -18.15906`_0.00034 occ Ag 1 beq = B;
num_posns 2
' Atoms for nitrate
site Nnit x 10.26458 y 11.71718 z 1.29556 occ N 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site Onit x 10.15227 y 11.70332 z 1.21877 occ O 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site Onit2 x 10.41300 y 11.77304 z 1.29053 occ O 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site Onit3 x 10.22848 y 11.67519 z 1.37739 occ O 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
rigid
z_matrix Nnit
z_matrix Onit Nnit 1.22
z_matrix Onit2 Nnit 1.22 Onit 120

```



```

z_matrix Onit3  Nnit 1.22  Onit2 120  Onit 180
Rotate_about_axis (@ 165.61456`_3.11389, @ 308.05353`_2.24889, @ 205.83530`_3.63594)
Translate (@ 10.26458`_0.00344, @ 11.71718`_0.00291, @ 1.29556`_0.00275)
' Atoms for first 4,7-DCQ
site N1  x -2.87320 y -17.17355 z -30.02526 occ  N 1  beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site C2  x -2.88837 y -17.30374 z -30.09454 occ  C 1  beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site C3  x -2.79646 y -17.32840 z -30.18371 occ  C 1  beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site C4  x -2.68242 y -17.21632 z -30.20507 occ  C 1  beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site C10 x -2.66029 y -17.07958 z -30.13727 occ  C 1  beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site C9  x -2.75220 y -17.05492 z -30.04811 occ  C 1  beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site C8  x -2.73007 y -16.91818 z -29.98031 occ  C 1  beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site C7  x -2.61603 y -16.80610 z -30.00167 occ  C 1  beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site C6  x -2.52412 y -16.83076 z -30.09083 occ  C 1  beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site C5  x -2.54625 y -16.96750 z -30.15863 occ  C 1  beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site H2  x -2.96688 y -17.38090 z -30.07983 occ  H 1  beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site H3  x -2.81169 y -17.42254 z -30.23038 occ  H 1  beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site H8  x -2.79335 y -16.90120 z -29.91892 occ  H 1  beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site H6  x -2.44561 y -16.75360 z -30.10554 occ  H 1  beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site H5  x -2.48297 y -16.98448 z -30.22002 occ  H 1  beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site Cl1 x -2.56613 y -17.24753 z -30.31788 occ  Cl 1  beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site Cl2 x -2.58810 y -16.63352 z -29.91610 occ  Cl 1  beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
prm d_N1C2  1.34300`_0.04797_LIMIT_MIN_1.304 min 1.304 max 1.343
prm d_C7Cl2  1.74166`_0.03340_LIMIT_MIN_1.724 min 1.724 max 1.746
prm d_C4Cl1  1.74598`_0.03784_LIMIT_MIN_1.724 min 1.724 max 1.746
prm a_N1C3  123.13470`_1.15885 min 121.694 max 126.173
rigid
z_matrix N1
z_matrix C2  N1 = d_N1C2;
z_matrix C3  C2 1.38  N1 = a_N1C3;
z_matrix C4  C3 1.38  C2 120  N1 0
z_matrix C10 C4 1.38  C3 120  N1 0
z_matrix C9  C10 1.38  C4 120  N1 0
z_matrix C8  C9 1.38  C10 120  N1 180
z_matrix C7  C8 1.38  C9 120  N1 180
z_matrix Cl1 C4 = d_C4Cl1;  C3 120  C2 180
z_matrix Cl2 C7 = d_C7Cl2;  C8 120  C9 180
z_matrix C6  C7 1.38  C8 120  Cl2 180
z_matrix C5  C6 1.38  C7 120  Cl2 180
z_matrix H2  C2 0.95  C3 120  N1 180
z_matrix H3  C3 0.95  C2 120  N1 180

```

```

z_matrix H8 C8 0.95 C9 120 C7 180
z_matrix H6 C6 0.95 C5 120 C7 180
z_matrix H5 C5 0.95 C6 120 C10 180
Rotate_about_axes (@ 167.27715`_0.92043, @ 52.08713`_0.92845, @ -294.78225`_1.32512)
Translate ( @ -2.87320`_0.00145, @ -17.17355`_0.00382, @ -30.02526`_0.00053)
' Atoms for bpy
site Hd1 x 15.72852 y -0.17054 z 13.36792 occ H 0 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site N1 x 15.83362 y -0.15278 z 13.28591 occ N 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site N1' x 16.05757 y 0.11246 z 13.31253 occ N 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site C2 x 15.72116 y -0.28532 z 13.27235 occ C 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site C3 x 15.61682 y -0.30294 z 13.35377 occ C 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site C4 x 15.62492 y -0.18804 z 13.44875 occ C 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site C5 x 15.73738 y -0.05551 z 13.46231 occ C 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site C6 x 15.84173 y -0.03788 z 13.38089 occ C 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site C6' x 15.95419 y 0.09465 z 13.39446 occ C 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site C5' x 15.96326 y 0.20938 z 13.48995 occ C 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site C4' x 16.07571 y 0.34191 z 13.50351 occ C 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site C3' x 16.17910 y 0.35972 z 13.42158 occ C 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site C2' x 16.17003 y 0.24500 z 13.32609 occ C 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site H2 x 15.71558 y -0.36442 z 13.20696 occ H 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site H3 x 15.53940 y -0.39418 z 13.34443 occ H 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site H4 x 15.55309 y -0.20018 z 13.50479 occ H 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site H5 x 15.74296 y 0.02359 z 13.52769 occ H 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site H5' x 15.89209 y 0.19711 z 13.54634 occ H 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site H4' x 16.08196 y 0.42088 z 13.56924 occ H 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site H3' x 16.25652 y 0.45096 z 13.43092 occ H 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site H2' x 16.24120 y 0.25726 z 13.26970 occ H 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
rigid
z_matrix Hd1
z_matrix N1 Hd1 1.39
z_matrix C2 N1 1.38 Hd1 60
z_matrix C3 C2 1.38 N1 120 Hd1 0
z_matrix C4 C3 1.38 C2 120 N1 0
z_matrix C5 C4 1.38 C3 120 N1 0
z_matrix C6 C5 1.38 C4 120 N1 0
z_matrix C6' C6 1.38 C5 120 N1 180
z_matrix C5' C6' 1.38 C6 120 N1 180
z_matrix C4' C5' 1.38 C6' 120 N1 180
z_matrix C3' C4' 1.38 C5' 120 N1 0
z_matrix C2' C3' 1.38 C4' 120 N1 0

```

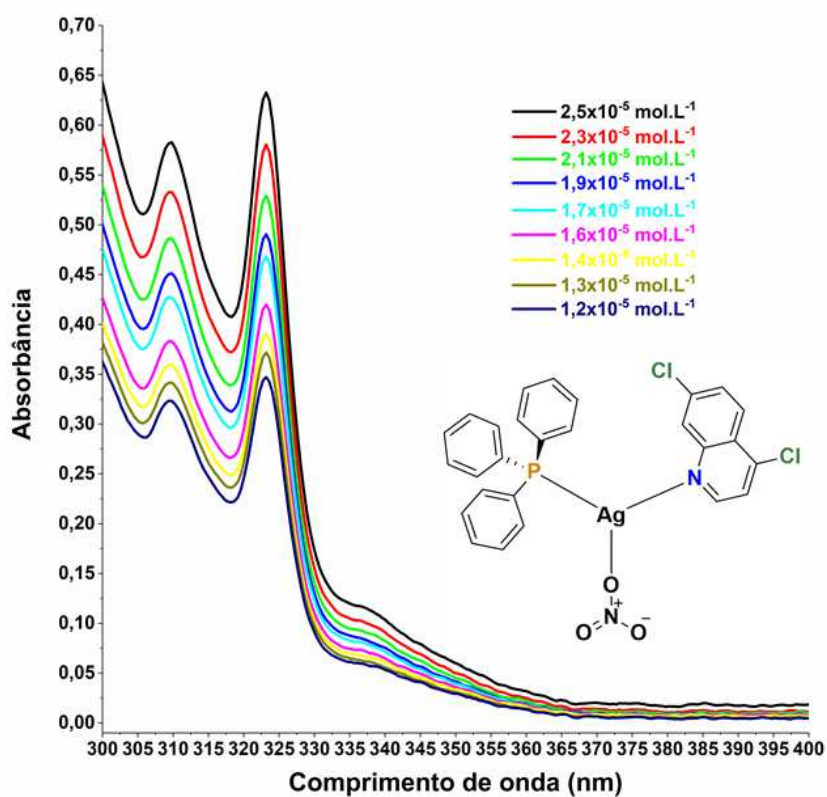
```

z_matrix N1' C2' 1.38 C3' 120 N1 0
z_matrix H2 C2 0.95 C3 120 N1 180
z_matrix H3 C3 0.95 C2 120 N1 180
z_matrix H4 C4 0.95 C3 120 N1 180
z_matrix H5 C5 0.95 C4 120 N1 180
z_matrix H5' C5' 0.95 C6' 120 N1' 180
z_matrix H4' C4' 0.95 C5' 120 N1' 180
z_matrix H3' C3' 0.95 C4' 120 N1' 180
z_matrix H2' C2' 0.95 C3' 120 N1' 180
Rotate_about_points (@ 0.51931`_1.46355, C6', C6, "C5 H5 N1 C4 H4 C2 H2 C3 H3")
Rotate_about_axes (@ -347.56993`_0.46385, @ 151.13518`_0.11891, @ 42.52633`_0.13890)
Translate (@ 15.72852`_0.00086, @ -0.17054`_0.00064, @ 13.36792`_0.00051)
Out_CIF_STR(Agbpy-4,7DCQ_RF.cif)

```

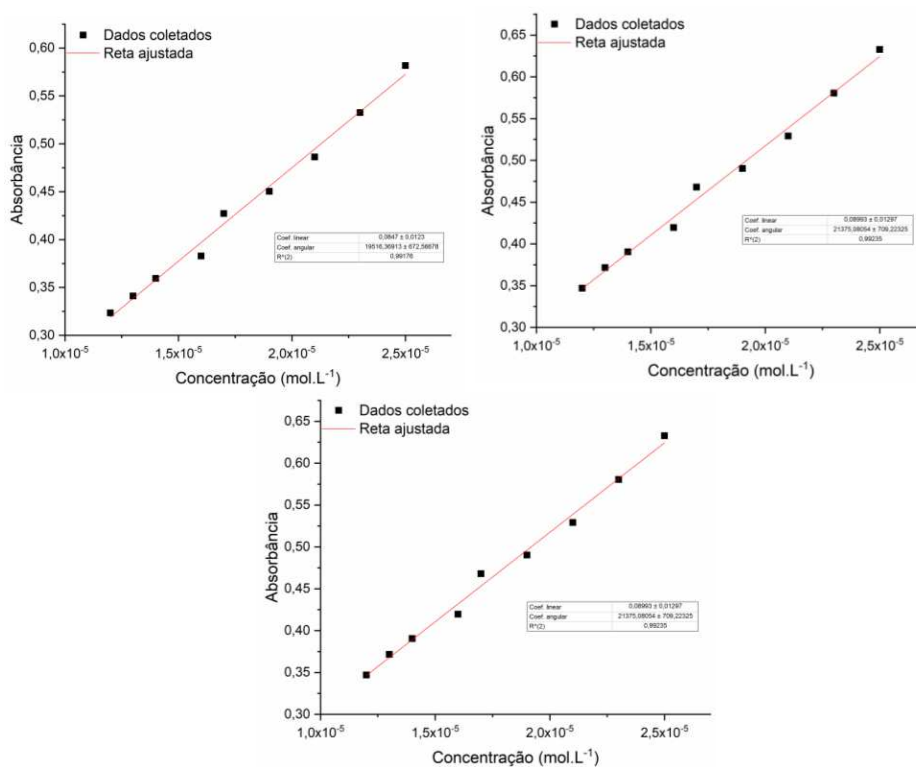
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 156 – Espectros de absorção eletrônica na região do UV-VIS das diluições do complexo AgPPh₃-4,7DCQ em DMSO.



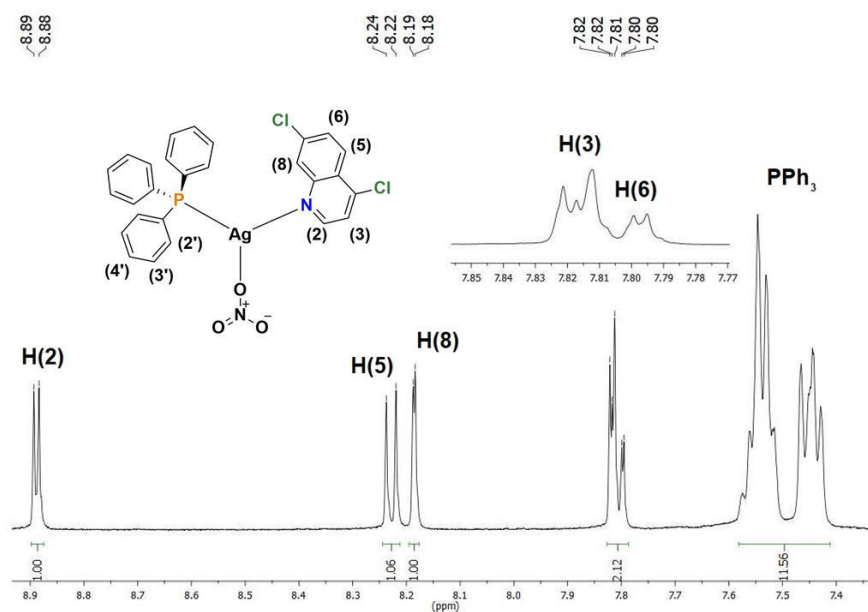
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Reta ajustada 12 – Curvas de calibração (Absorbância vs. Concentração), 309 nm, 323 nm e 337 nm, respectivamente para diluições do complexo AgPPh₃-4,7DCQ em DMSO.



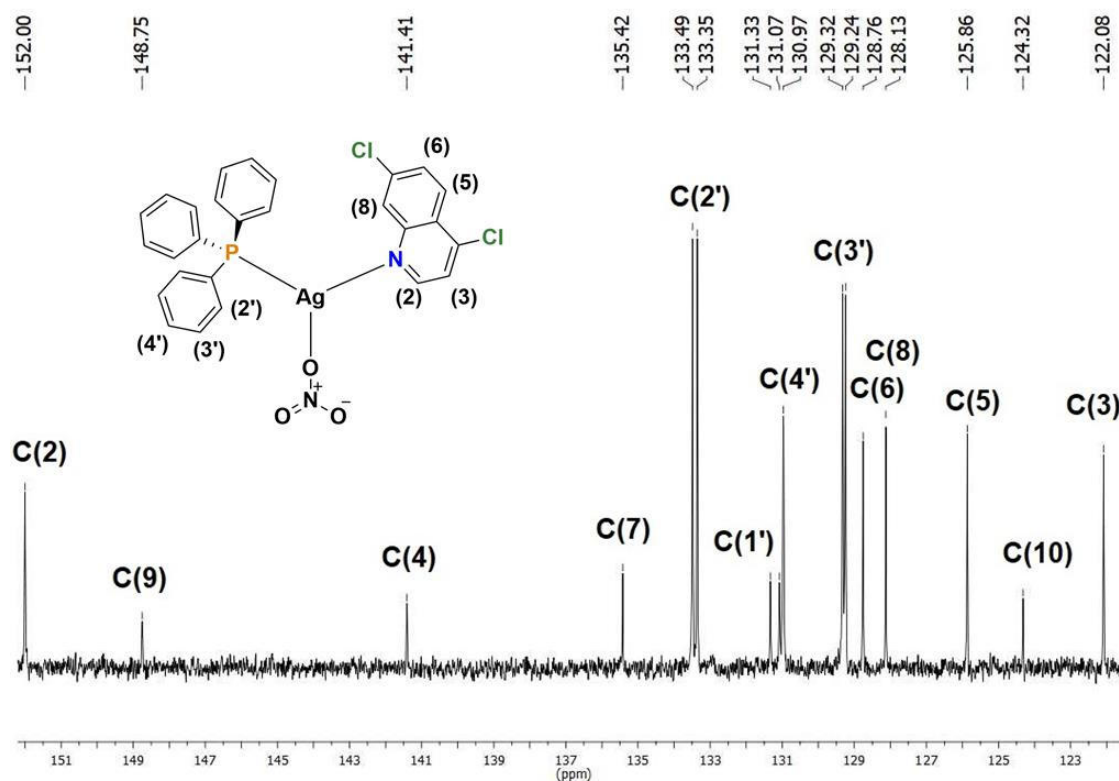
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 157 – Espectro de RMN de ¹H do complexo AgPPh₃-4,7DCQ. (500 MHz, DMSO-*d*₆)



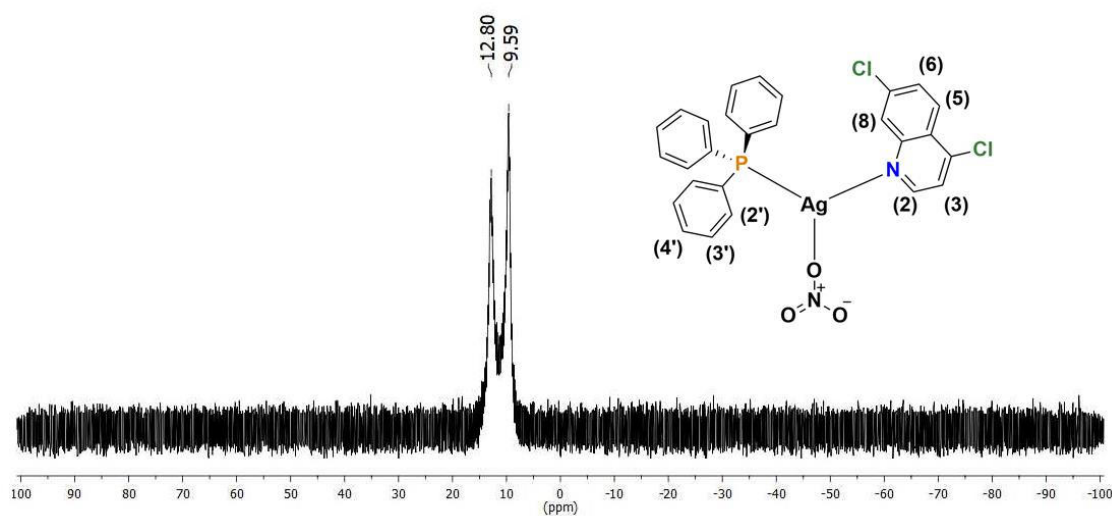
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 158 – Espectro de RMN de ^{13}C do complexo $\text{AgPPh}_3\text{-4,7DCQ}$. (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$)



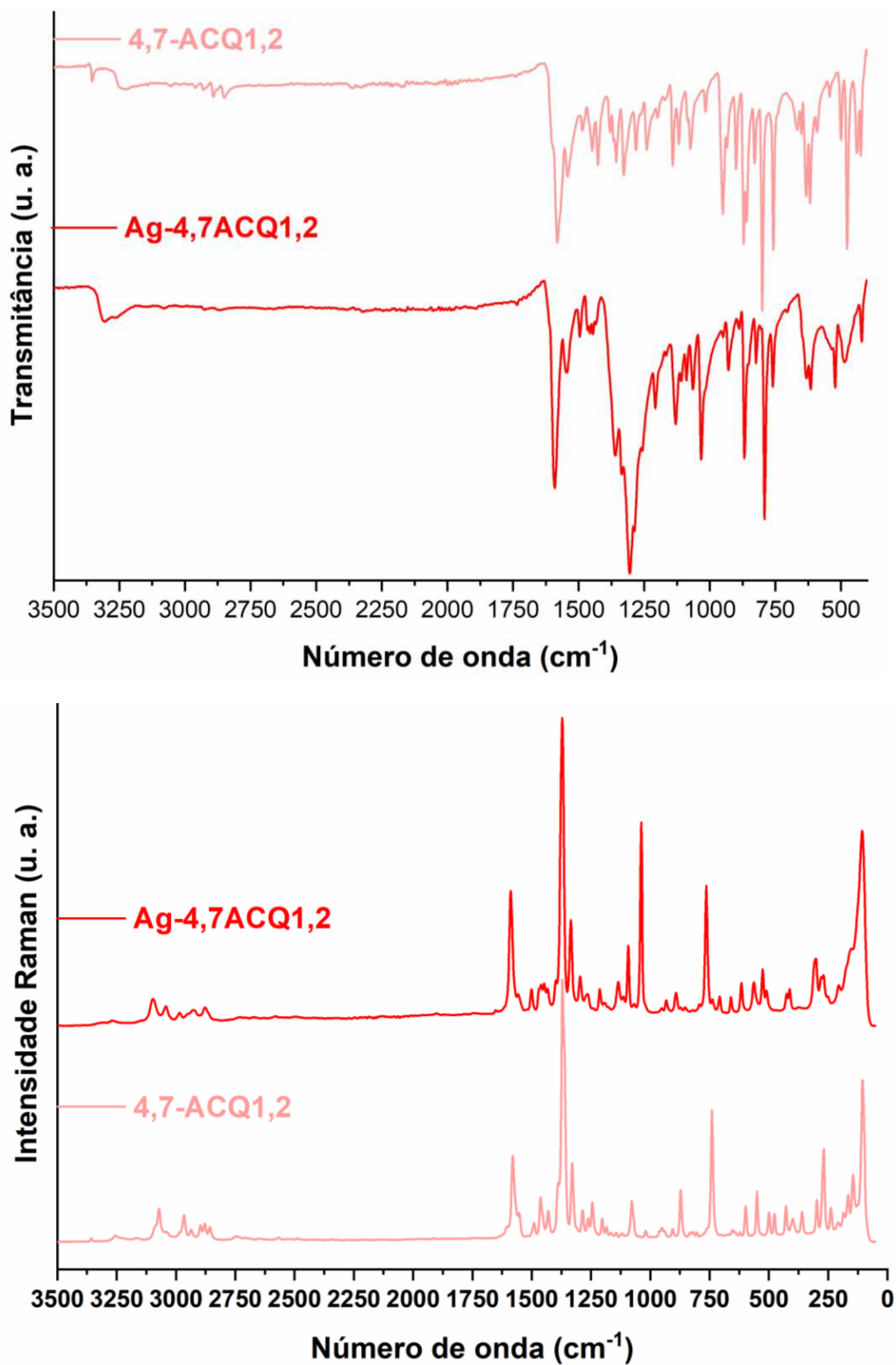
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 159 – Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $\text{AgPPh}_3\text{-4,7DCQ}$. (202 MHz, $\text{DMSO-}d_6$)



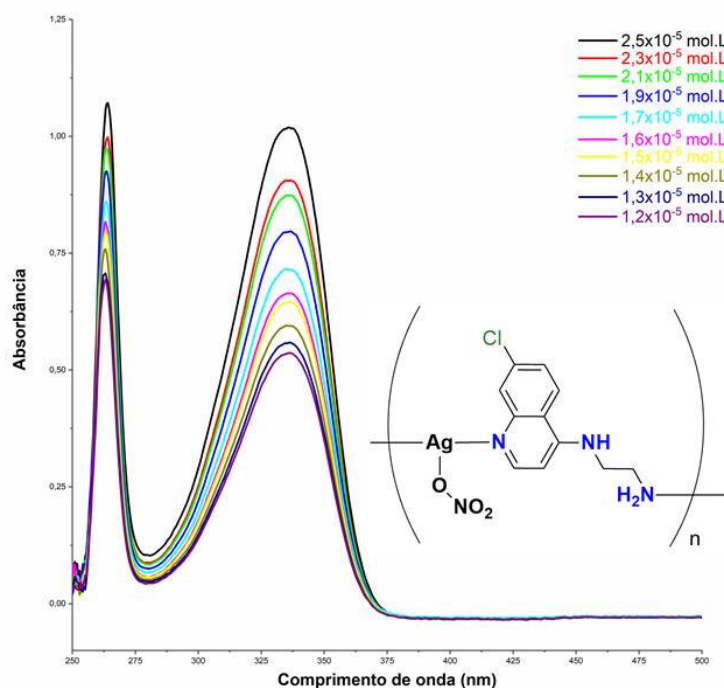
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 160 – Comparação entre os espectros de absorção vibracional na região do Infravermelho e espalhamento Raman do complexo Ag-4,7ACQ1,2 e ligante 4,7-ACQ1,2 (256 coad. -IV; 1024 coad. 15 mW- Raman).



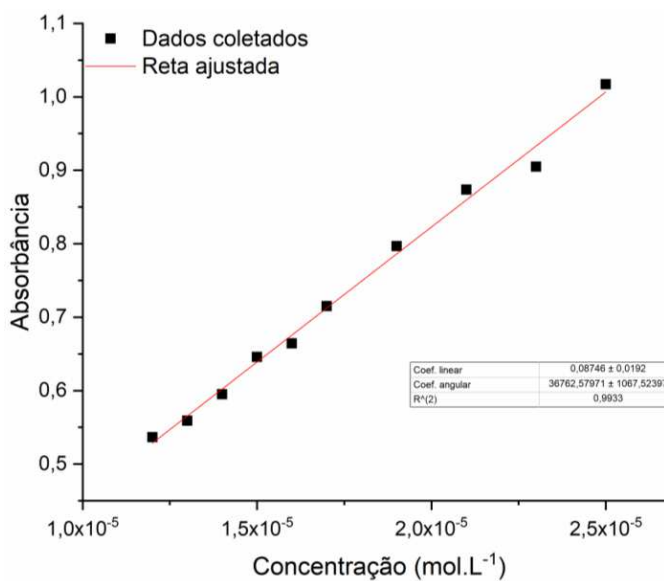
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 161 – Espectros de absorção eletrônica na região do UV-VIS das diluições do complexo Ag-4,7ACQ1,2 em DMSO.



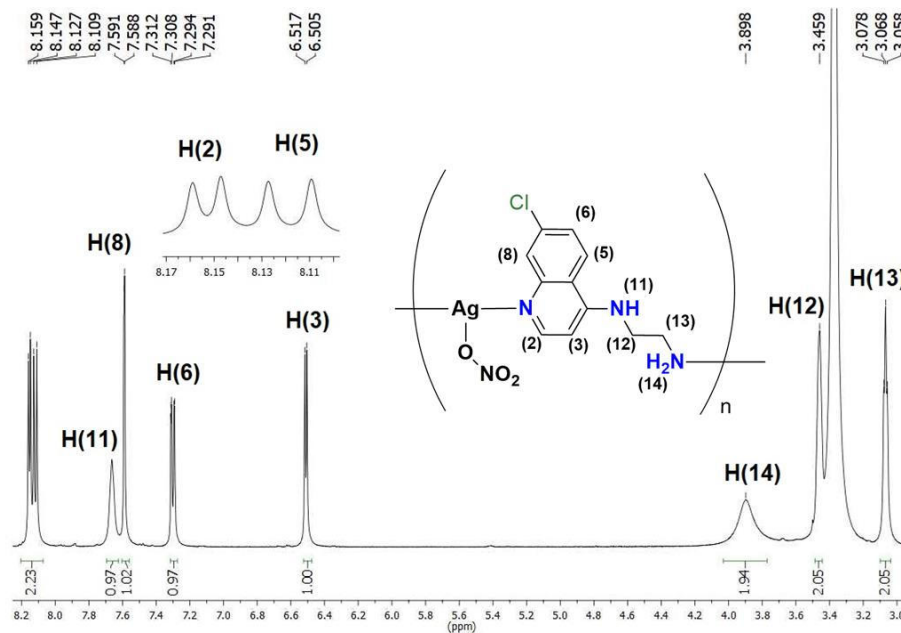
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Reta ajustada 13 – Curva de calibração (Absorbância vs. Concentração), 336 nm, para diluições do complexo Ag-4,7ACQ1,2.



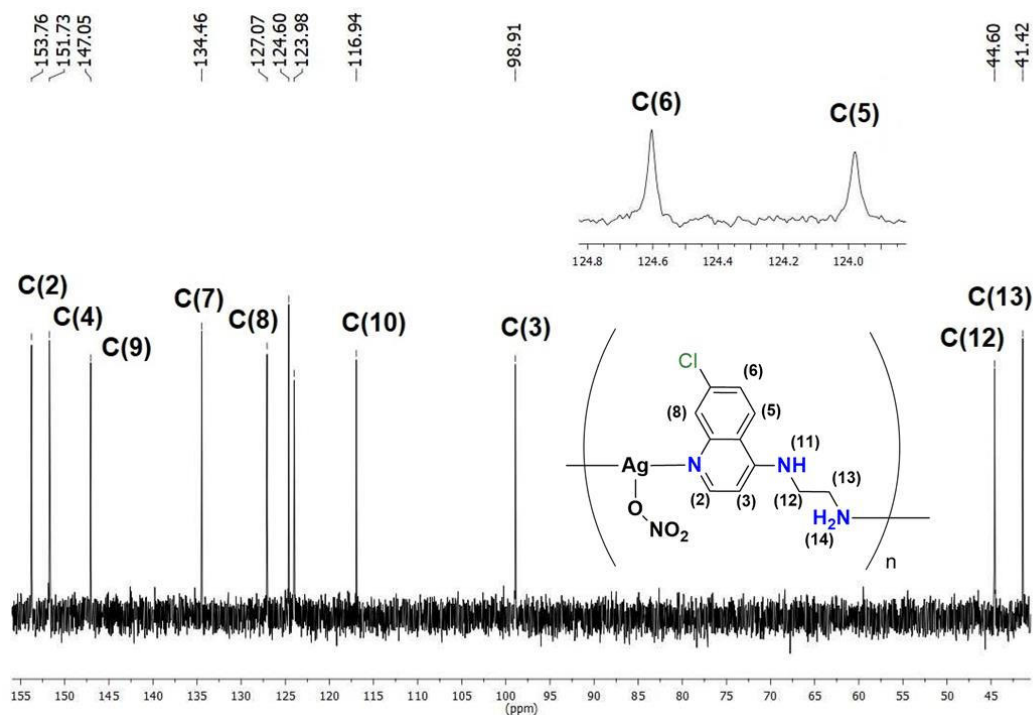
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 162 – Espectro de RMN de ^1H do complexo Ag-4,7ACQ1,2. (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$)



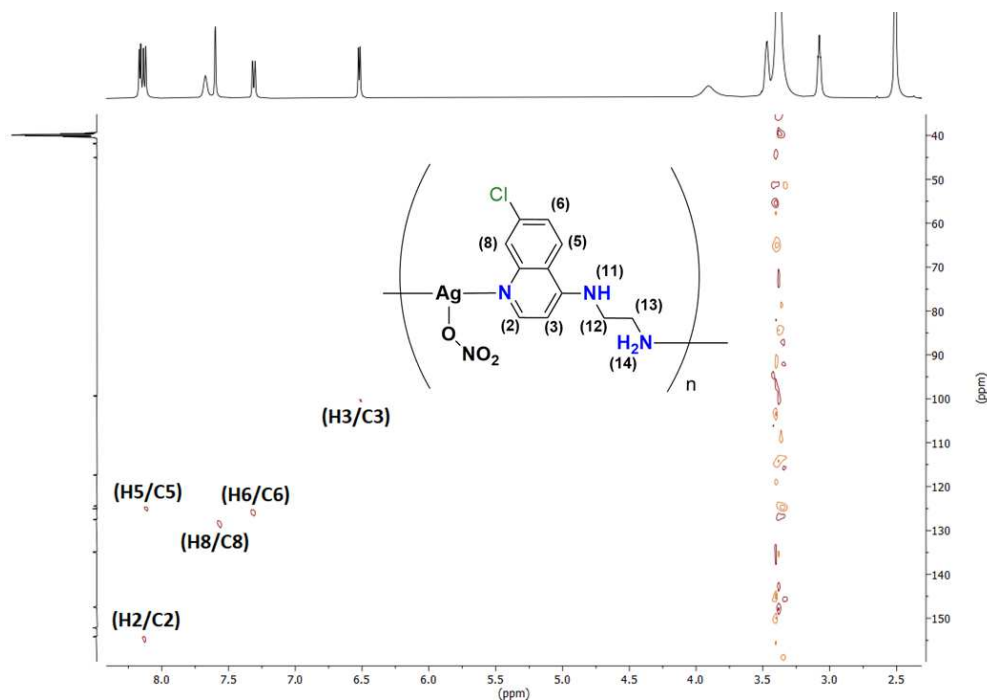
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 163 – Espectro de RMN de ^{13}C do complexo Ag-4,7ACQ1,2. (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$)



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 164 - Mapa de correlação HSQC $\{^{13}\text{C}, ^1\text{H}\}$ do complexo Ag-4,7ACQ1,2. (DMSO- d_6)



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Algoritmo 3 – Etapa de refinamento da estrutura cristalina Ag-4,7ACQ1,2.

```
chi2_convergence_criteria 0.0000000000001
convolution_step 40
do_errors
iters 1000000
'-----
'INSERT LEBAIL 1 + LP_Factor(0)
r_exp 0.956 r_exp_dash 0.704 r_wp 6.252 r_wp_dash 4.603 r_p 4.376 r_p_dash 3.520
weighted_Durbin_Watson 0.057 gof 6.538
xdd "Isa_Isa01C_AgNO3_Clquina_en_glass_5_105_slit06_step002_overnight.raw"
r_exp 0.956 r_exp_dash 0.704 r_wp 6.252 r_wp_dash 4.603 r_p 4.376 r_p_dash 3.520
weighted_Durbin_Watson 0.057 gof 6.538
bkg @ -6200.62986`_981.513301 12634.0179`_1255.55931 -9801.43003`_802.911569
6416.97138`_518.402502 -3718.20486`_333.861986 2310.95553`_216.202477 -1585.86892`_136.453849
953.47895`_86.3223137 -516.996649`_47.4503627 178.660751`_25.0552675
start_X 5
finish_X 105
One_on_X(@, 323417.37790`_22668.35845)
Specimen_Displacement(@, -0.05322`_0.06620)
Rp 280
```

```

Rs 280
LP_Factor(0)
lpsd_th2_angular_range_degrees 2.94
lpsd_equitorial_divergence_degrees 0.3
lpsd_equitorial_sample_length_mm 20
Simple_Axial_Model(@, 0.00010`_344201.42833_LIMIT_MIN_0.0001)
Absorption(@, 500.00000`_19669.88661_LIMIT_MIN_3)
lam
ymin_on_ymax 0.001
la 0.653817 lo 1.540596 lh 0.501844
la 0.346183 lo 1.544493 lh 0.626579
***** Correction for Absorption *****
***** Macro for Intensity Correction on Sample Thickness *****
macro Sample_Thickness_mm_Intensity(mu,t)
{ scale_pks = (1 - Exp(- 0.1 mu t / Sin(Th))); }
prm !thick 0.10 'mm
prm !mu 142.83619
Sample_Thickness_mm_Intensity(mu, thick)
*****
'INSERT LEBAIL 2 + STR(P-1)
STR(P-1)
CS_L(@, 15.25866`_0.29540)
r_bragg 1.74608679
MVW( 783.124, 663.277137`_1.19757296, 100.000`_0.000)
al @ 88.99735`_0.02602
be @ 95.65676`_0.02032
ga @ 88.26790`_0.01694
a @ 7.78858`_0.00802
b @ 7.63310`_0.00807
c @ 11.21880`_0.01166
Phase_LAC_1_on_cm( 142.36893`_0.25705 )
Phase_Density_g_on_cm3( 1.96058`_0.00354)
'Preferred_Orientation(0.95798 , , 1 0 0)
'INSERT TRIAL MODEL
scale @ 0.0121448036`_0.000169
prm B 8.49382`_0.22717 min 0 max 10
'Anti_Bump(6,C*, C*, 2.6, 100)
box_interaction to_N 0 Ag N14 !A1 = (R-2.4)^2; penalty = (100) !A1 ;
box_interaction to_N 0 Ag Onit !A2 = (R-2.6)^2; penalty = (100) !A2 ;
'Metal ion

```

```

site Ag  x @ 0.80577' _0.00065 y @ 0.74884' _0.00052 z @ 0.84252' _0.00033 occ Ag 1 beq = B;
num_posns 2 rand_xyz 3
'Sites for nitrate
site Nnit  x 0.24314 y 0.78891 z 0.12161 occ N 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site Onit2 x 0.29929 y 0.67735 z 0.19985 occ O 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site Onit x 0.14623 y 0.91282 z 0.14797 occ O 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site Onit3 x 0.28390 y 0.77655 z 0.01700 occ O 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
rigid
z_matrix Nnit
z_matrix Onit2 Nnit 1.25
z_matrix Onit Nnit 1.25 Onit2 120
z_matrix Onit3 Nnit 1.25 Onit 120 Onit2 180
Rotate_about_axes (@ -348.96625' _0.65144 val_on_continue = Val + Rand(-60,60);,
@ 41.77544' _0.80681 val_on_continue = Val + Rand(-60,60);,
@ -46.96930' _0.41658 val_on_continue = Val + Rand(-60,60);)
Translate(@ 0.24314' _0.00165, @ 0.78891' _0.00103, @ 0.12161' _0.00150) rand_xyz 3
' Atom for 4,7-ACQ1,2
site C7  x 0.71944 y 0.11412 z 0.36078 occ C 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site C6  x 0.69801 y 0.14151 z 0.48066 occ C 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site C5  x 0.83167 y 0.20812 z 0.55611 occ C 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site C10 x 0.98674 y 0.24735 z 0.51170 occ C 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site C9  x 1.00816 y 0.21997 z 0.39182 occ C 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site C8  x 0.87451 y 0.15335 z 0.31637 occ C 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site C4  x 1.12040 y 0.31396 z 0.58715 occ C 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site C3  x 1.27547 y 0.35319 z 0.54273 occ C 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site C2  x 1.29689 y 0.32581 z 0.42286 occ C 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site C12 x 1.22279 y 0.44227 z 0.77985 occ C 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site C13 x 1.19178 y 0.41915 z 0.91078 occ C 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site N1  x 1.16324 y 0.25920 z 0.34740 occ N 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site N11 x 1.09897 y 0.34134 z 0.70703 occ N 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site N14 x 1.22935 y 0.23784 z 0.94749 occ N 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site Cl  x 0.55117 y 0.03026 z 0.26579 occ Cl 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site Hd  x 0.85309 y 0.18074 z 0.43624 occ H 0 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site H6  x 0.59203 y 0.11469 z 0.51102 occ H 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site H5  x 0.81703 y 0.22683 z 0.63804 occ H 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site H8  x 0.88915 y 0.13464 z 0.23444 occ H 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site H3  x 1.36682 y 0.39872 z 0.59430 occ H 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site H2  x 1.40288 y 0.35262 z 0.39250 occ H 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site H11 x 1.00321 y 0.29394 z 0.74124 occ H 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site H12a x 1.33612 y 0.40117 z 0.76810 occ H 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3

```

```

site H12b x 1.20808 y 0.56239 z 0.75637 occ H 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site H13a x 1.26548 y 0.49380 z 0.95775 occ H 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site H13b x 1.07454 y 0.44919 z 0.91968 occ H 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site H14a x 1.28407 y 0.23414 z 1.02705 occ H 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site H14b x 1.12434 y 0.17714 z 0.94415 occ H 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
rigid
z_matrix Hd
z_matrix C7 Hd 1.39
z_matrix C6 C7 1.39 Hd 60
z_matrix C5 C6 1.39 C7 120 Hd 0
z_matrix C10 C5 1.39 C6 120 C7 0
z_matrix C9 C10 1.39 C5 120 C6 0
z_matrix C8 C9 1.39 C10 120 C5 0
z_matrix C1 C7 1.75 C6 120 C5 180
z_matrix C4 C10 1.39 C9 120 C8 180
z_matrix C3 C4 1.39 C10 120 C9 0
z_matrix C2 C3 1.39 C4 120 C10 0
z_matrix N1 C2 1.39 C3 120 C4 0
z_matrix N11 C4 1.39 C3 120 C2 180
z_matrix C12 N11 1.45 C4 120 C3 0
z_matrix C13 C12 1.52 N11 109 C4 30
z_matrix N14 C13 1.45 C12 109 N11 30
z_matrix H6 C2 0.95 C2 120 C10 180
z_matrix H5 C5 0.95 C10 120 C9 180
z_matrix H8 C8 0.95 C9 120 C10 180
z_matrix H3 C3 0.95 C4 120 C10 180
z_matrix H2 C2 0.95 C3 120 C4 180
z_matrix H11 N11 0.95 C4 120 C10 0
z_matrix H12a C12 0.95 N11 109 C4 150
z_matrix H12b C12 0.95 N11 109 C4 270
z_matrix H13a C13 0.95 C12 109 N11 150
z_matrix H13b C13 0.95 C12 109 N11 270
z_matrix H14a N14 0.95 C13 109 C12 60
z_matrix H14b N14 0.95 C13 109 C12 180
Rotate_about_points (@ -278.23009`_28.29602 val_on_continue = Val + Rand(-60,60);, C13, N14, " H14a
H14b ")
Rotate_about_points (@ 35.45463`_1.81739 val_on_continue = Val + Rand(-60,60);, C12, C13, " H13a H13b
N14 H14a H14b ")
Rotate_about_points (@ 162.09896`_0.24599 val_on_continue = Val + Rand(-60,60);, N11, C12, " H12a
H12b C13 H13a H13b N14 H14a H14b ")

```

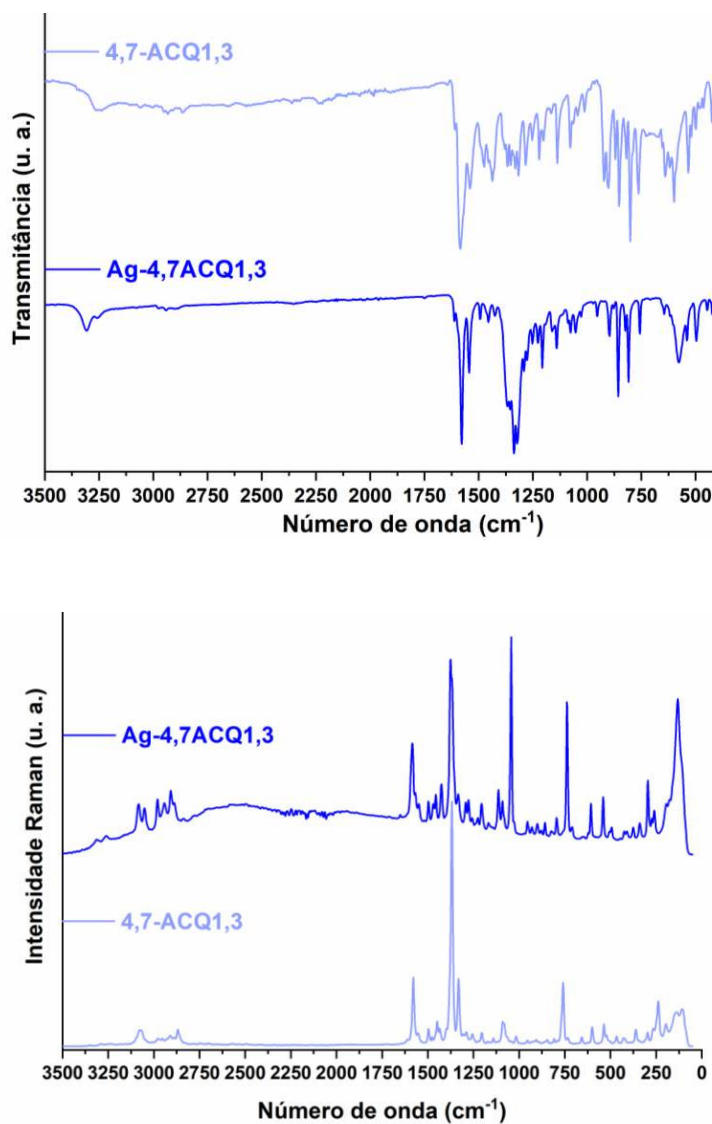
```

Rotate_about_points (@ -347.66456`_1.19462 val_on_continue = Val + Rand(-60,60);, C4, N11, " H11 C12
H12a H12b C13 H13a H13b N14 H14a H14b ")
Rotate_about_axes (@ 17.62289`_0.41295 val_on_continue = Val + Rand(-60,60);,
@ 229.51177`_0.09501 val_on_continue = Val + Rand(-60,60);,
@ 7.20476`_0.46968 val_on_continue = Val + Rand(-60,60);)
Translate(@ 0.85309`_0.00120, @ 0.18074`_0.00099, @ 0.43624`_0.00042) rand_xyz 3
Out_CIF_STR(Ag-4,7ACQ1,2_RF.cif)

```

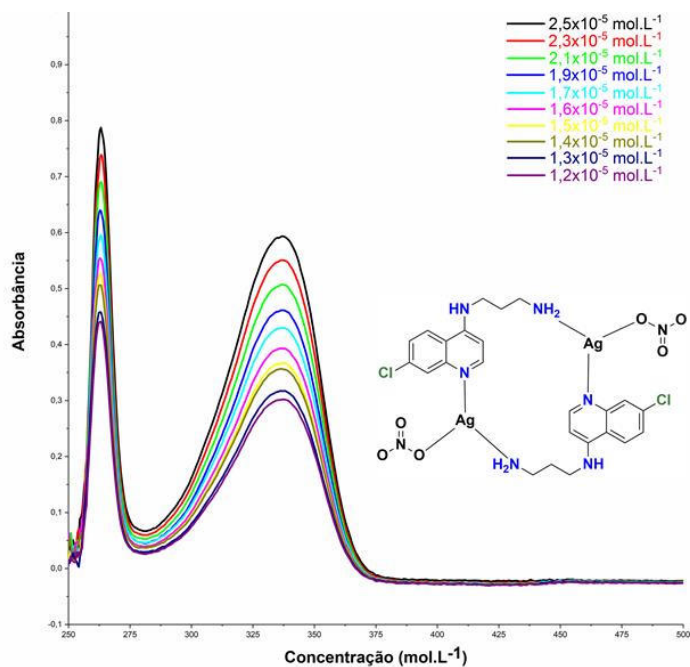
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 165 – Comparação entre os espectros de absorção vibracional na região do Infravermelho e espalhamento Raman do complexo Ag-4,7ACQ1,3 e ligante 4,7-ACQ1,3 (256 coad. -IV; 1024 coad. 15 mW- Raman).



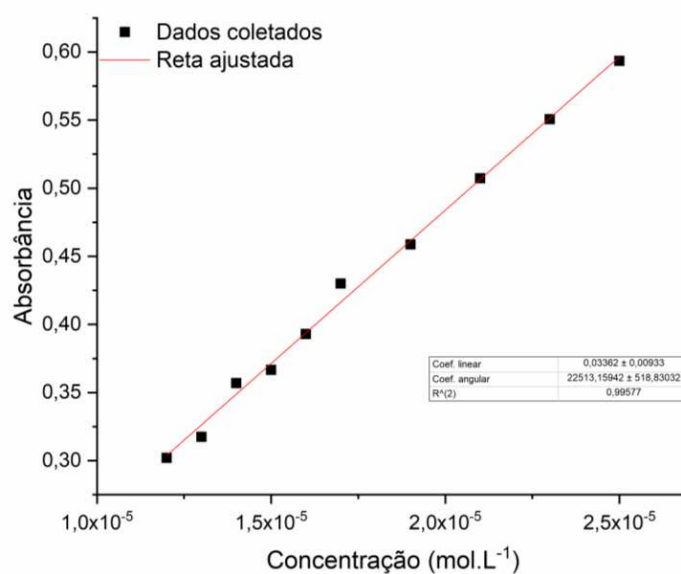
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 166 – Espectros de absorção eletrônica na região do UV-VIS das diluições do complexo Ag-4,7ACQ1,3 em DMSO.



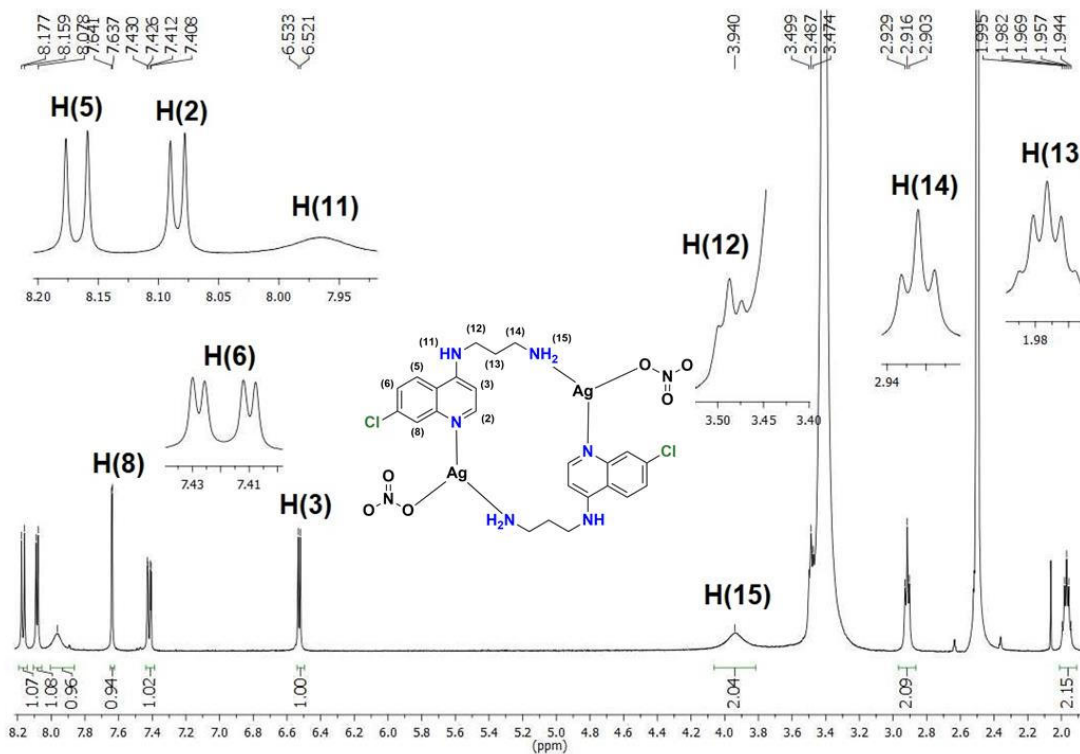
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Reta ajustada 14 – Curva de calibração (Absorbância vs. Concentração), 336 nm, respectivamente, para diluições do complexo Ag-4,7ACQ1,3.



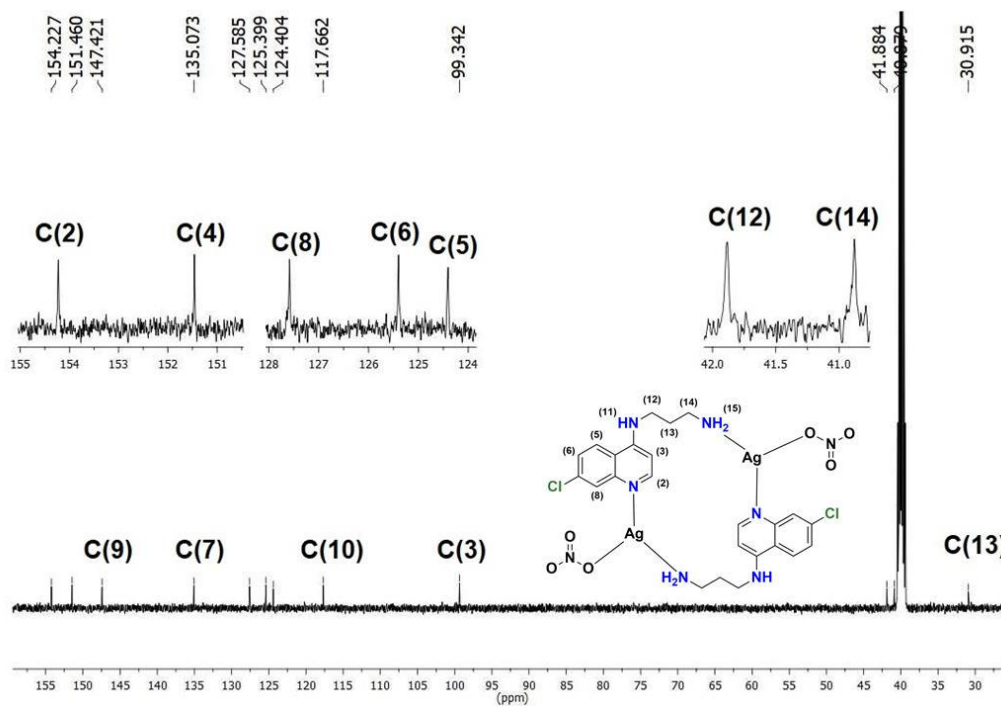
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 167 – Espectro de RMN de ^1H do complexo Ag-4,7ACQ1,3. (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$)



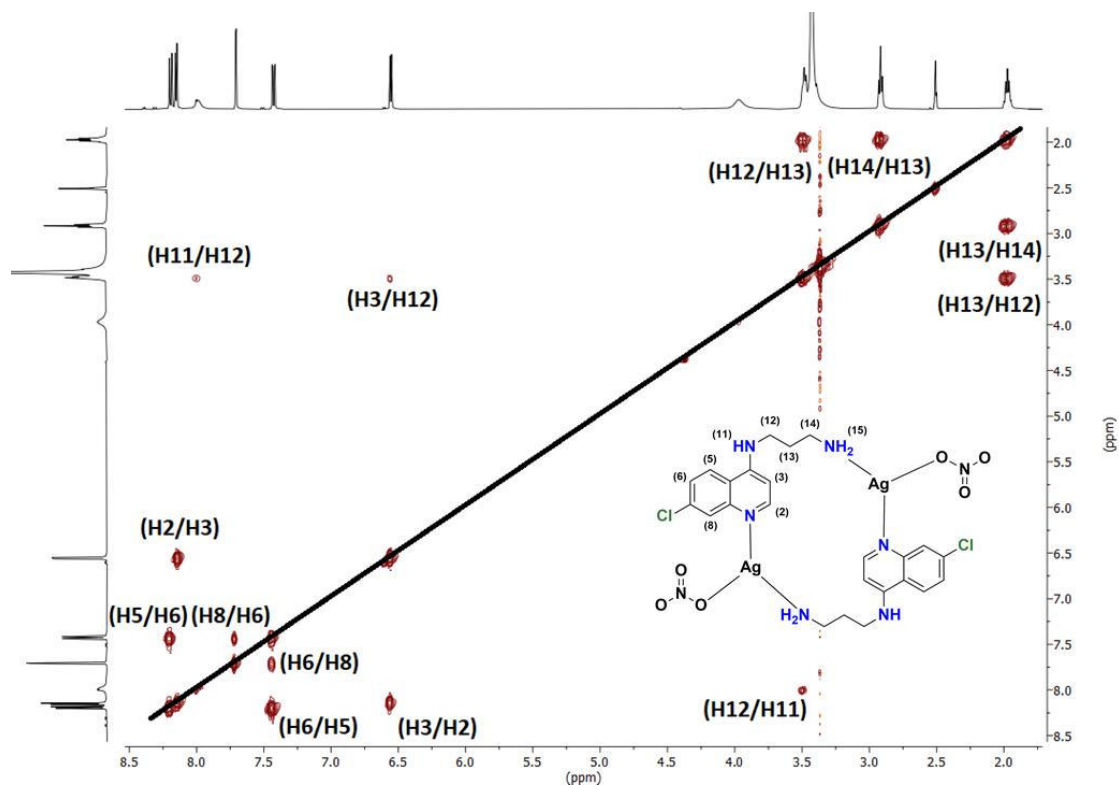
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 168 – Espectro de RMN de ^{13}C do complexo Ag-4,7ACQ1,3. (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$)



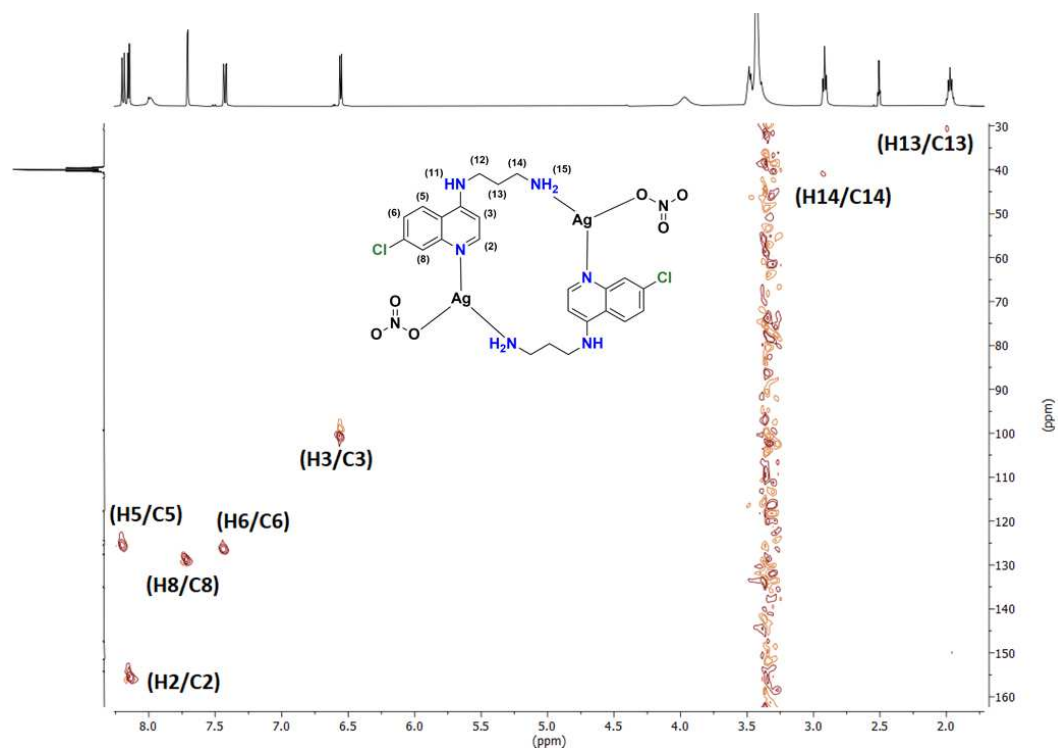
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 169 - Mapa de correlação COSY $\{^1\text{H}, ^1\text{H}\}$ do complexo Ag-4,7ACQ1,3. (DMSO- d_6)



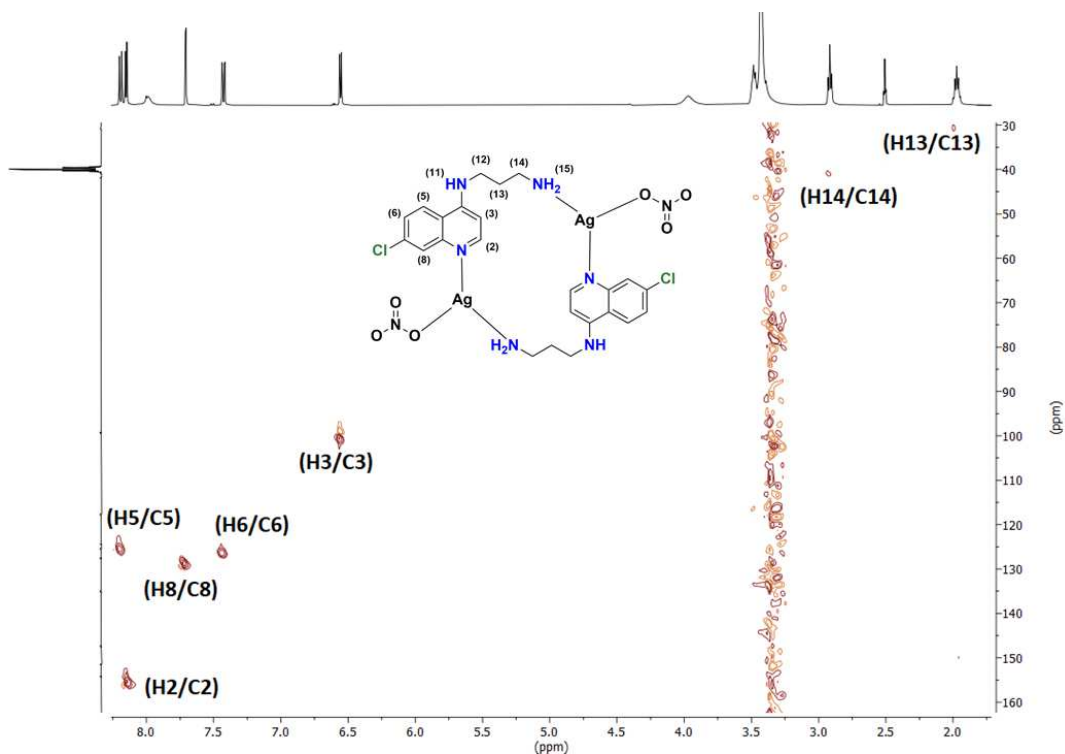
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 170 - Mapa de correlação HSQC $\{^{13}\text{C}, ^1\text{H}\}$ do complexo Ag-4,7ACQ1,3. (DMSO- d_6)



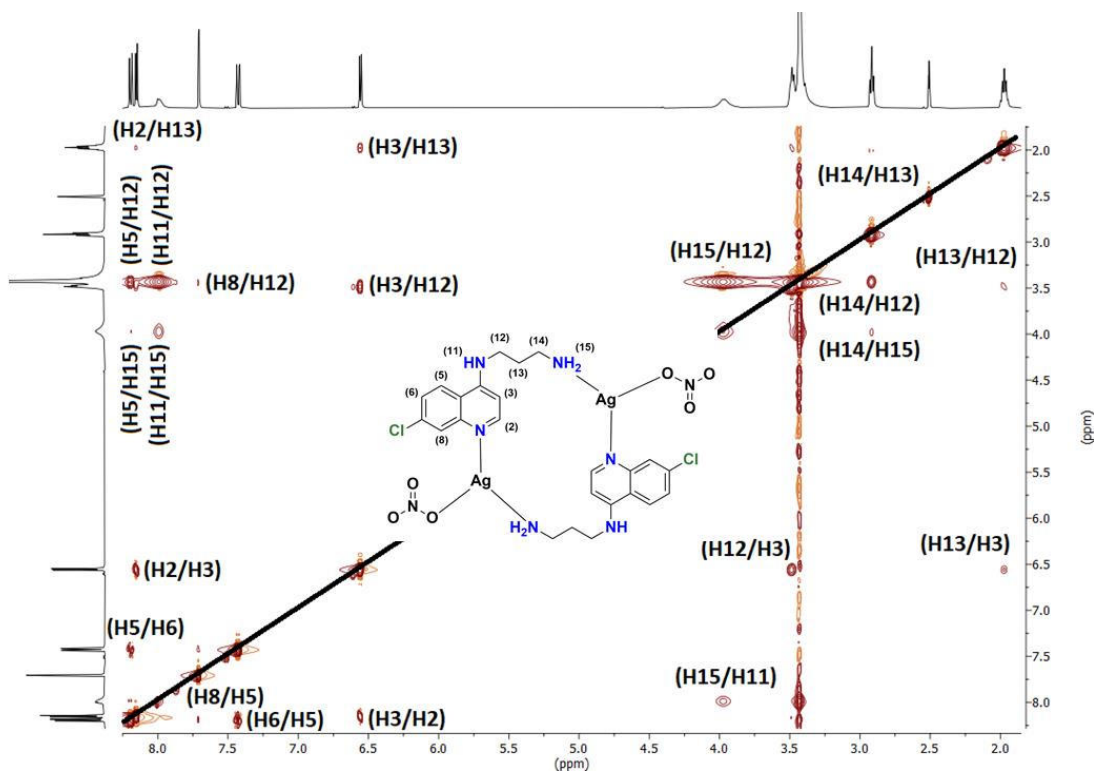
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 171 - Mapa de correlação HMBC $\{^{13}\text{C}, ^1\text{H}\}$ do complexo Ag-4,7ACQ1,3. (DMSO- d_6)



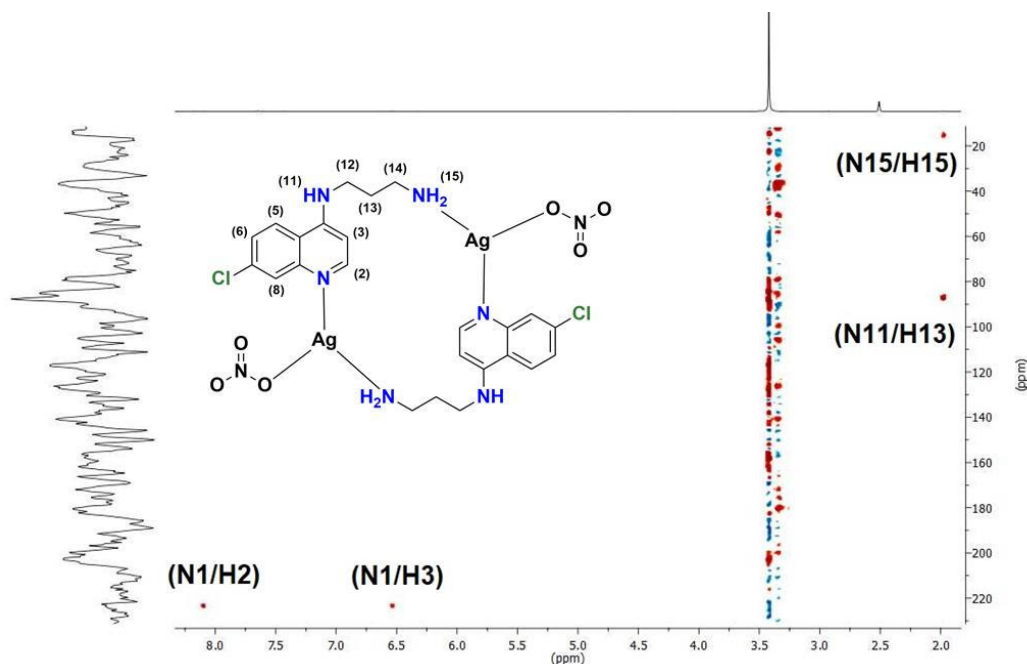
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 172 - Mapa de correlação NOESY $\{^1\text{H}, ^1\text{H}\}$ do complexo Ag-4,7ACQ1,3. (DMSO- d_6)



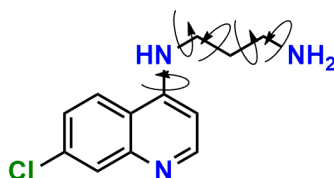
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 173 - Mapa de correlação HMBC $\{^{15}\text{N}, ^1\text{H}\}$ do complexo Ag-4,7ACQ1,3. ($\text{DMSO-}d_6$)



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 174 – Molécula 4,7-ACQ1,3 e seus respectivos ângulos de torção. Todos os ângulos de torção, rotação e variáveis de translação foram deixados livres no procedimento de refinamento.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Algoritmo 4 – Etapa de refinamento da estrutura cristalina Ag-4,7ACQ1,3.

chi2_convergence_criteria 0.0000000000001

convolution_step 40

do_errors

iters 1000000

'-----

'INSERT LEBAIL 1 + LP_Factor(0)

r_exp 1.257 r_exp_dash 1.588 r_wp 6.560 r_wp_dash 8.288 r_p 4.776 r_p_dash 6.386

weighted_Durbin_Watson 0.090 gof 5.220

xdd "Isa_Isa02c_AgNO3_Clquina_prop_glass_5_105_slit06_step002_7s.raw"

```

r_exp 1.257 r_exp_dash 1.588 r_wp 6.560 r_wp_dash 8.288 r_p 4.776 r_p_dash 6.386
weighted_Durbin_Watson 0.090 gof 5.220
bkg @ 942.450145`_1882.53098 1344.68357`_2413.44766 -1843.29836`_1548.56942
1434.55575`_992.289304 -559.0047`_636.210309 90.7134819`_405.740504 167.588068`_259.31902 -
180.731659`_164.129463 138.490802`_105.250781 -106.921856`_65.9560369 213.437321`_42.7369468 -
192.599975`_24.5642439 199.703878`_14.26843
start_X 5
finish_X 105
One_on_X(@, 85399.15236`_43207.52479)
Specimen_Displacement(@, -0.27196`_0.00300)
Rp 280
Rs 280
LP_Factor(0)
lpsd_th2_angular_range_degrees 2.94
lpsd_equitorial_divergence_degrees 0.3
lpsd_equitorial_sample_length_mm 20
Simple_Axial_Model(@, 11.15301`_0.13728)
Absorption(@, 7.37196`_0.19903)
lam
ymin_on_ymax 0.001
la 0.653817 lo 1.540596 lh 0.501844
la 0.346183 lo 1.544493 lh 0.626579
***** Correction for Absorption *****
***** Macro for Intensity Correction on Sample Thickness *****
macro Sample_Thickness_mm_Intensity(mu,t)
{ scale_pks = (1 - Exp(- 0.1 mu t / Sin(Th))); }
prm !thick 0.10 'mm
prm !mu 133.48720
Sample_Thickness_mm_Intensity(mu, thick)
*****
'INSERT LEBAIL 2 + STR(C2/c)
STR(C2/c)
CS_L(@, 69.99202`_0.94609)
be @ 125.14085`_0.00485
a @ 21.66487`_0.00195
b @ 11.60335`_0.00085
c @ 13.76836`_0.00081
r_bragg 3.92659602
phase_name "Ag-4,7ACQ1,3"
MVW( 3244.713, 2830.32721`_0.404799024, 100.000`_0.000)

```

```

Phase_LAC_1_on_cm( 133.71332`_0.01912 )
Phase_Density_g_on_cm3( 1.90366`_0.00027)
'Preferred_Orientation(0.95798 , , 1 0 0)
' INSERT TRIAL MODEL
scale @ 0.000300518221`_2.18e-006
prm B 5.07968`_0.13063 min 0 max 10
'Anti_Bump(6,C*, C*, 2.6, 100)
'box_interaction to_N 0 Ag N1 !A1 = (R-2.4)^2; penalty = (100) !A1 ;
' Metal ion
site Ag x @ 0.97826`_0.00023 y @ 0.27605`_0.00028 z @ 0.11566`_0.00035 occ Ag 1 beq = B;
num_posns 8
'Sites for nitrate
site Nnit x 0.89326 y 0.06934 z 0.32801 occ N 1 beq = B; num_posns 8 'rand_xyz 3
site Onit2 x 0.93196 y -0.01087 z 0.32851 occ O 1 beq = B; num_posns 8 'rand_xyz 3
site Onit x 0.85693 y 0.05424 z 0.37188 occ O 1 beq = B; num_posns 8 'rand_xyz 3
site Onit3 x 0.89089 y 0.16463 z 0.28363 occ O 1 beq = B; num_posns 8 'rand_xyz 3
rigid
z_matrix Nnit
z_matrix Onit2 Nnit 1.25
z_matrix Onit Nnit 1.25 Onit2 120
z_matrix Onit3 Nnit 1.25 Onit2 120 Onit 180
Rotate_about_axes (@ -54.39346`_1.31322, @ 95.67524`_0.84973, @ -115.16109`_1.42983)
Translate(@ 0.89326`_0.00051, @ 0.06934`_0.00080, @ 0.32801`_0.00105)
' Atom for 4,7-ACQ1,3
site C7 x 0.87226 y 0.36857 z 0.54908 occ C 1 beq = B; num_posns 8 'rand_xyz 3
site C6 x 0.90290 y 0.25912 z 0.56545 occ C 1 beq = B; num_posns 8 'rand_xyz 3
site C5 x 0.97851 y 0.24653 z 0.60916 occ C 1 beq = B; num_posns 8 'rand_xyz 3
site C10 x 1.02348 y 0.34340 z 0.63650 occ C 1 beq = B; num_posns 8 'rand_xyz 3
site C9 x 0.99284 y 0.45285 z 0.62013 occ C 1 beq = B; num_posns 8 'rand_xyz 3
site C8 x 0.91723 y 0.46543 z 0.57642 occ C 1 beq = B; num_posns 8 'rand_xyz 3
site C4 x 1.09910 y 0.33082 z 0.68021 occ C 1 beq = B; num_posns 8 'rand_xyz 3
site C3 x 1.14407 y 0.42768 z 0.70755 occ C 1 beq = B; num_posns 8 'rand_xyz 3
site C2 x 1.11343 y 0.53713 z 0.69118 occ C 1 beq = B; num_posns 8 'rand_xyz 3
site C12 x 1.20331 y 0.20753 z 0.71857 occ C 1 beq = B; num_posns 8 'rand_xyz 3
site C13 x 1.19686 y 0.23291 z 0.60474 occ C 1 beq = B; num_posns 8 'rand_xyz 3
site C14 x 1.18074 y 0.12119 z 0.53635 occ C 1 beq = B; num_posns 8 'rand_xyz 3
site N1 x 1.03781 y 0.54972 z 0.64747 occ N 1 beq = B; num_posns 8 'rand_xyz 3
site N11 x 1.12974 y 0.22137 z 0.69658 occ N 1 beq = B; num_posns 8 'rand_xyz 3
site N15 x 1.10151 y 0.11793 z 0.43834 occ N 1 beq = B; num_posns 8 'rand_xyz 3
site Cl x 0.77706 y 0.38441 z 0.49405 occ Cl 1 beq = B; num_posns 8 'rand_xyz 3

```

site Hd x 0.94787 y 0.35598 z 0.59279 occ H 0 beq = B; num_posns 8 'rand_xyz 3
 site H6 x 0.87216 y 0.19291 z 0.54676 occ H 1 beq = B; num_posns 8 'rand_xyz 3
 site H5 x 0.99945 y 0.17173 z 0.62034 occ H 1 beq = B; num_posns 8 'rand_xyz 3
 site H8 x 0.89629 y 0.54024 z 0.56523 occ H 1 beq = B; num_posns 8 'rand_xyz 3
 site H3 x 1.19575 y 0.41909 z 0.73743 occ H 1 beq = B; num_posns 8 'rand_xyz 3
 site H2 x 1.14416 y 0.60334 z 0.70987 occ H 1 beq = B; num_posns 8 'rand_xyz 3
 site H11 x 1.10247 y 0.15563 z 0.69335 occ H 1 beq = B; num_posns 8 'rand_xyz 3
 site H12a x 1.23771 y 0.25979 z 0.77910 occ H 1 beq = B; num_posns 8 'rand_xyz 3
 site H12b x 1.22003 y 0.13057 z 0.74327 occ H 1 beq = B; num_posns 8 'rand_xyz 3
 site H13a x 1.15680 y 0.28599 z 0.55832 occ H 1 beq = B; num_posns 8 'rand_xyz 3
 site H13b x 1.24305 y 0.26513 z 0.62442 occ H 1 beq = B; num_posns 8 'rand_xyz 3
 site H14a x 1.21106 y 0.11828 z 0.50695 occ H 1 beq = B; num_posns 8 'rand_xyz 3
 site H14b x 1.19249 y 0.05803 z 0.58822 occ H 1 beq = B; num_posns 8 'rand_xyz 3
 site H15a x 1.09047 y 0.18192 z 0.38772 occ H 1 beq = B; num_posns 8 'rand_xyz 3
 site H15b x 1.09143 y 0.04810 z 0.39560 occ H 1 beq = B; num_posns 8 'rand_xyz 3
 rigid

z_matrix Hd

z_matrix C7 Hd 1.39

z_matrix C6 C7 1.39 Hd 60

z_matrix C5 C6 1.39 C7 120 Hd 0

z_matrix C10 C5 1.39 C6 120 C7 0

z_matrix C9 C10 1.39 C5 120 C6 0

z_matrix C8 C9 1.39 C10 120 C5 0

z_matrix C1 C7 1.75 C6 120 C5 180

z_matrix C4 C10 1.39 C9 120 C8 180

z_matrix C3 C4 1.39 C10 120 C9 0

z_matrix C2 C3 1.39 C4 120 C10 0

z_matrix N1 C2 1.39 C3 120 C4 0

z_matrix N11 C4 1.39 C3 120 C2 180

z_matrix C12 N11 1.45 C4 120 C3 0

z_matrix C13 C12 1.52 N11 109 C4 30

z_matrix C14 C13 1.52 C12 109 N11 30

z_matrix N15 C14 1.45 C13 109 C12 30

z_matrix H6 C6 0.95 C5 120 C10 180

z_matrix H5 C5 0.95 C10 120 C9 180

z_matrix H8 C8 0.95 C9 120 C10 180

z_matrix H3 C3 0.95 C4 120 C10 180

z_matrix H2 C2 0.95 C3 120 C4 180

z_matrix H11 N11 0.95 C4 120 C10 0

z_matrix H12a C12 0.95 N11 109 C4 150

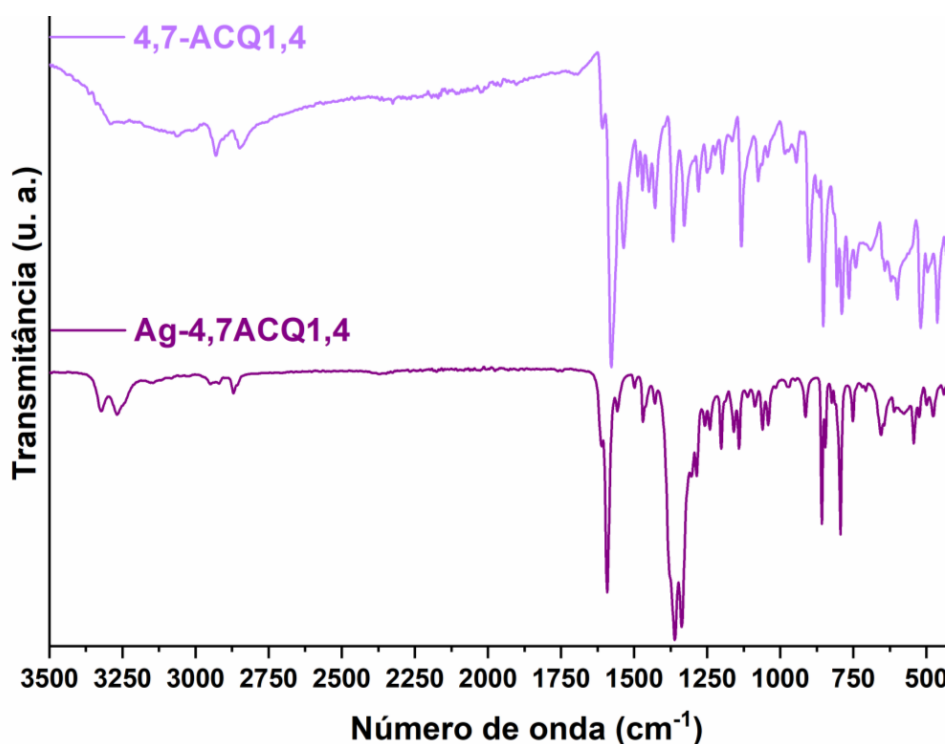
```

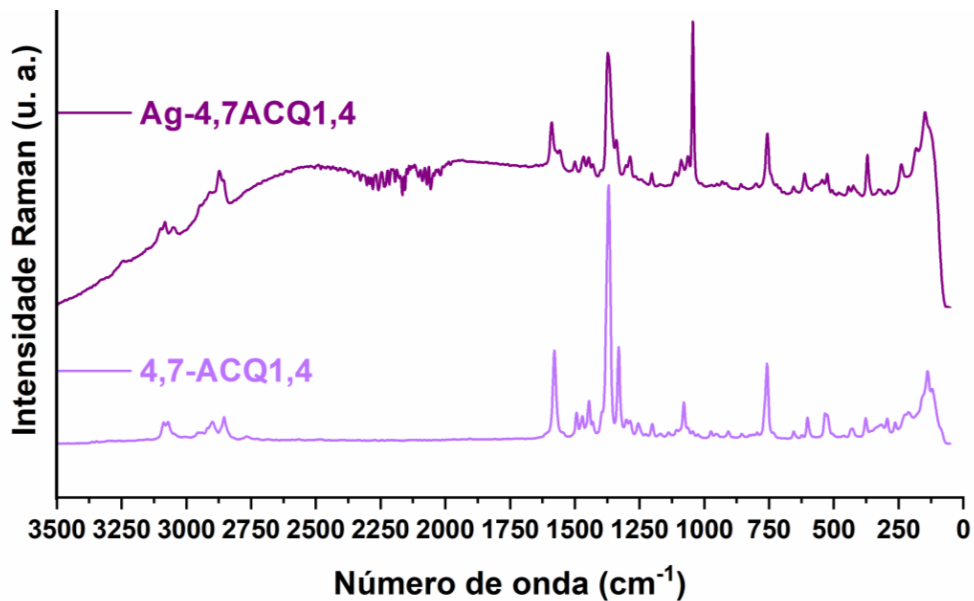
z_matrix H12b C12 0.95 N11 109 C4 270
z_matrix H13a C13 0.95 C12 109 N11 150
z_matrix H13b C13 0.95 C12 109 N11 270
z_matrix H14a C14 0.95 C13 109 C12 150
z_matrix H14b C14 0.95 C13 109 C12 270
z_matrix H15a N15 0.95 C14 109 C13 60
z_matrix H15b N15 0.95 C14 109 C13 180
Rotate_about_points (@ 73.29674`_1.69803 , C13, C14, " H14a H14b N15 H15a H15b ")
Rotate_about_points (@ 238.32735`_1.34791, C12, C13, " H13a H13b C14 H14a H14b N15 H15a H15b ")
Rotate_about_points (@ -101.57350`_1.12597 , N11, C12, " H12a H12b C13 H13a H13b C14 H14a H14b
N15 H15a H15b ")
Rotate_about_points (@ 347.40545`_0.88080 , C4, N11, " H11 C12 H12a H12b C13 H13a H13b C14 H14a
H14b N15 H15a H15b ")
Rotate_about_axes (@ -104.20483`_0.11734, @ -214.48358`_0.39711, @ -276.05401`_0.14516)
Translate(@ 0.94787`_0.00050, @ 0.35598`_0.00049, @ 0.59279`_0.00072)
Out_CIF_STR(Ag-4,7ACQ1,3_RF.cif)

```

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

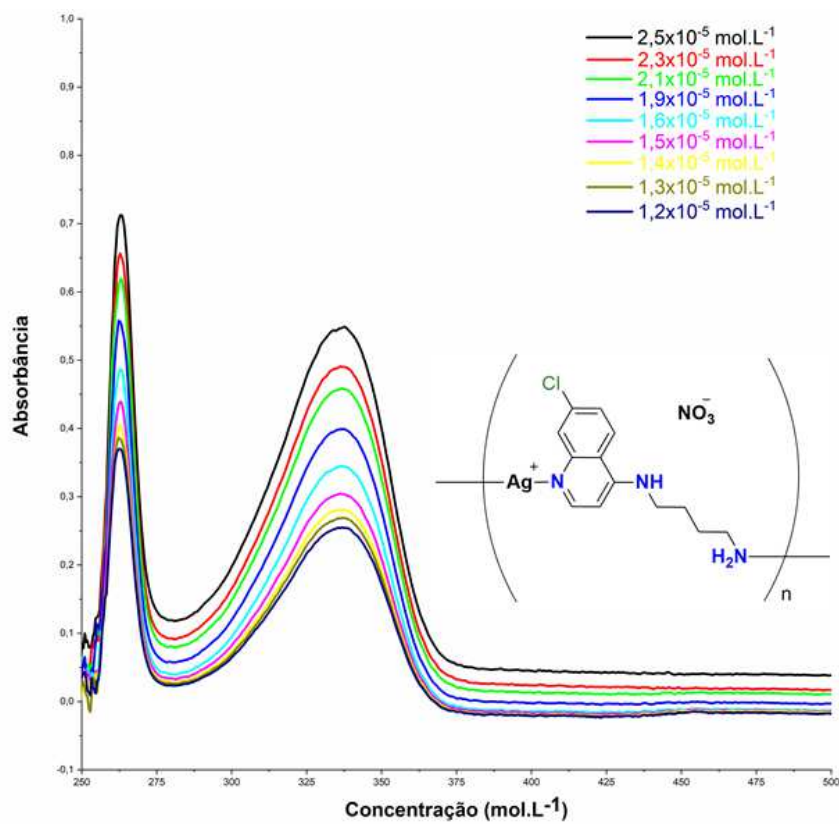
Figura 175 – Comparação entre os espectros de absorção vibracional na região do Infravermelho e espalhamento Raman do complexo Ag-4,7ACQ1,4 e ligante 4,7-ACQ1,4 (256 coad. -IV; 1024 coad. 15 mW- Raman).





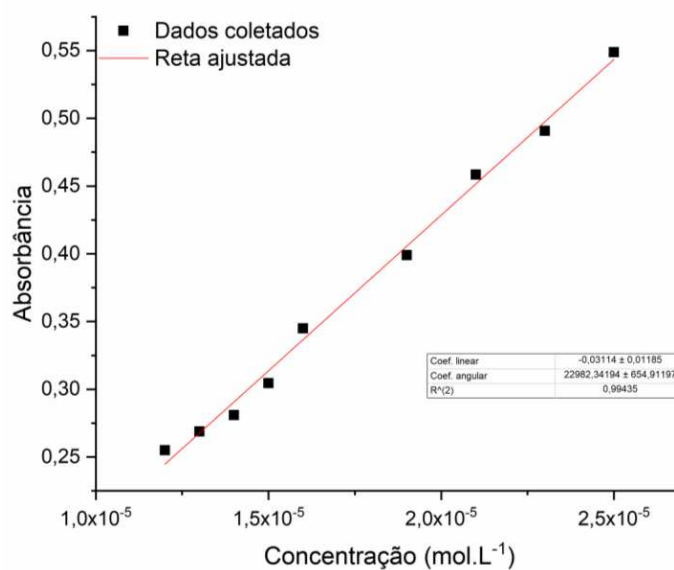
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 176 – Espectros de absorção eletrônica na região do UV-VIS das diluições do complexo Ag-4,7ACQ1,4 em DMSO.



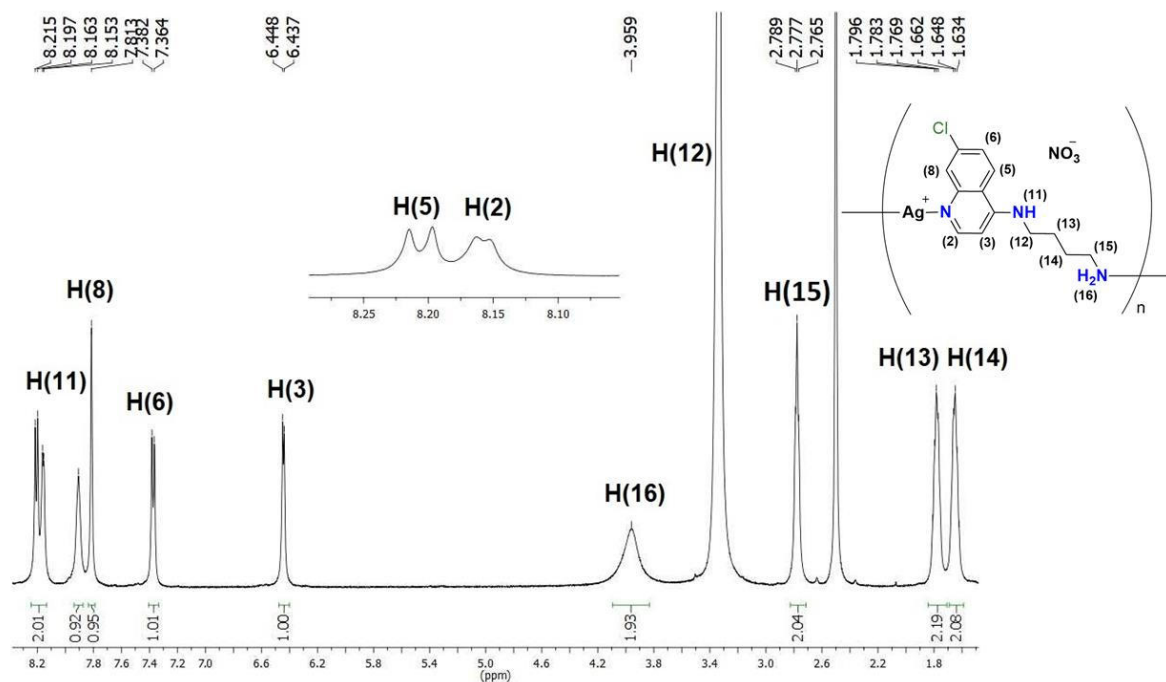
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Reta ajustada 15 – Curva de calibração (Absorbância vs. Concentração), 336 nm, para diluições do complexo Ag-4,7ACQ1,4.



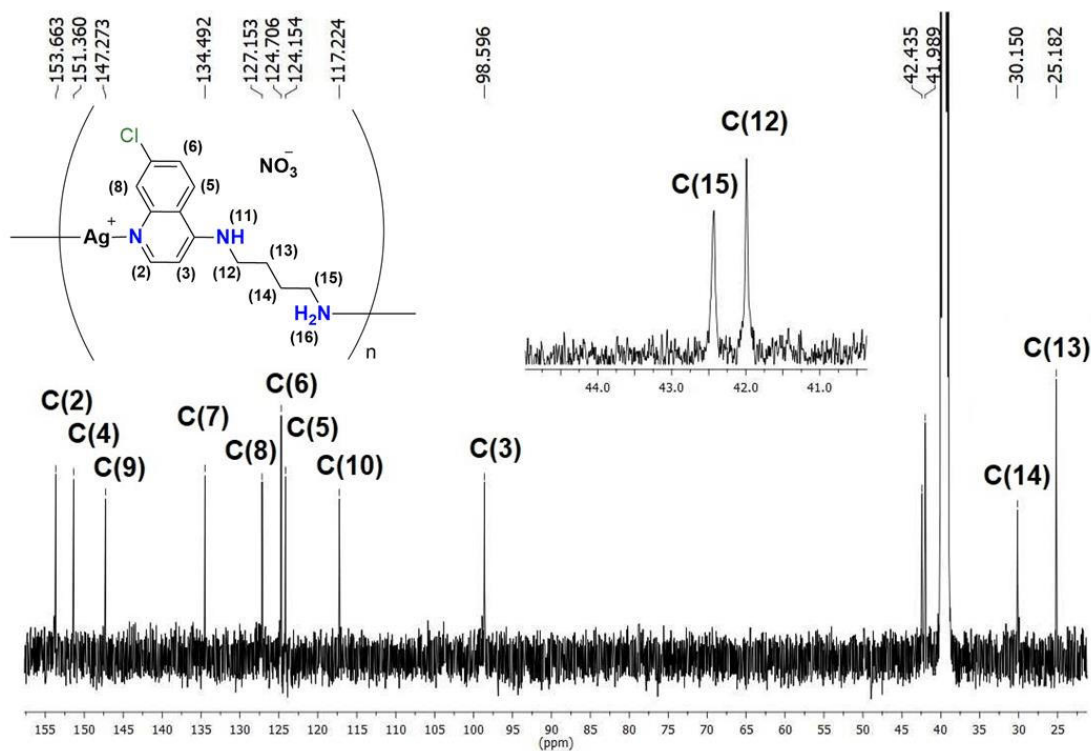
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 177 – Espectro de RMN de ^1H do complexo Ag-4,7ACQ1,4. (500 MHz, DMSO- d_6)



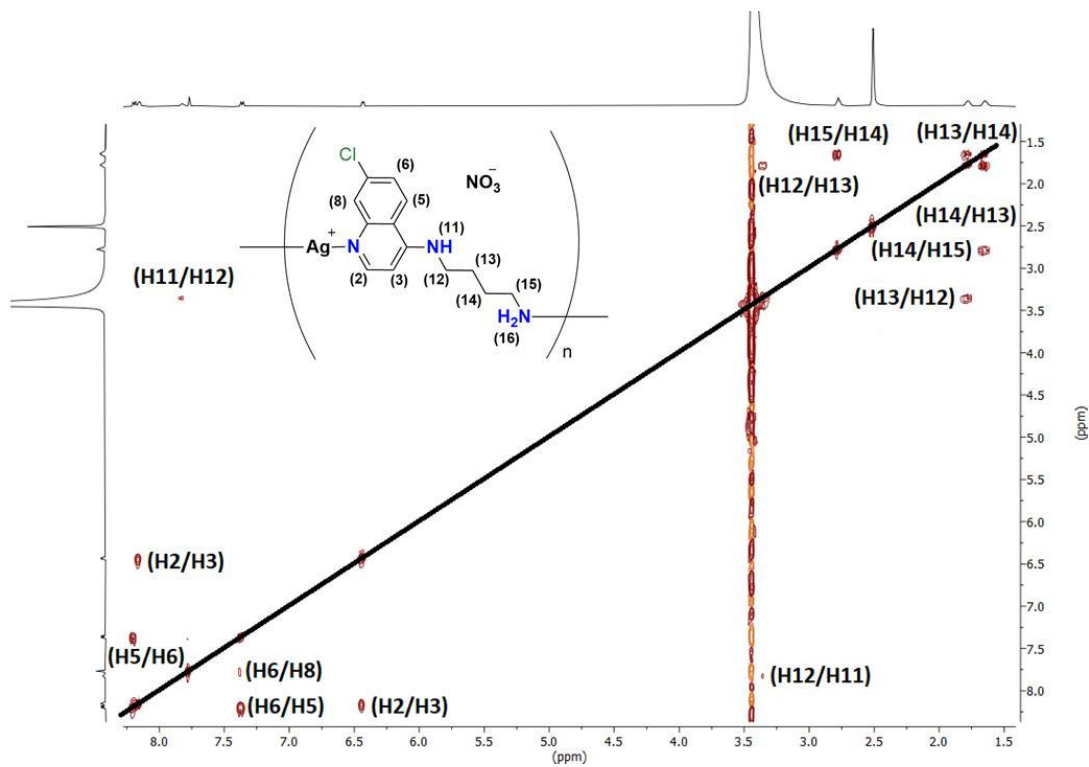
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 178 – Espectro de RMN de ^{13}C do complexo Ag-4,7ACQ1,4. (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$)



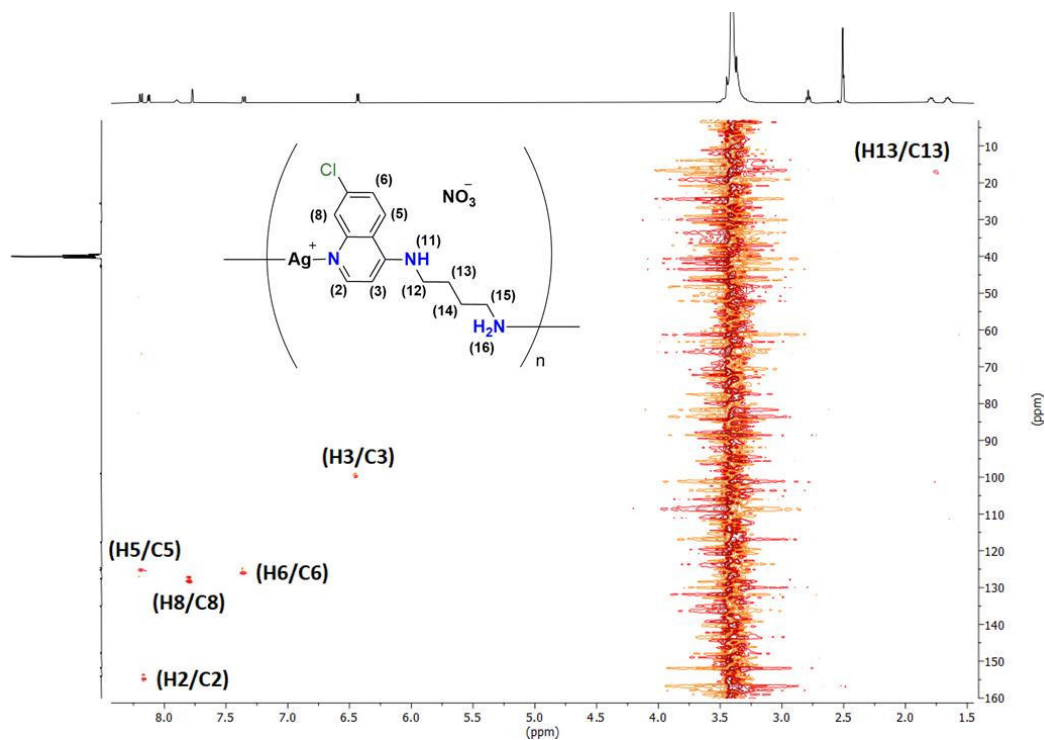
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 179 - Mapa de correlação COSY $\{^1\text{H}, ^1\text{H}\}$ do complexo Ag-4,7ACQ1,4. ($\text{DMSO-}d_6$)



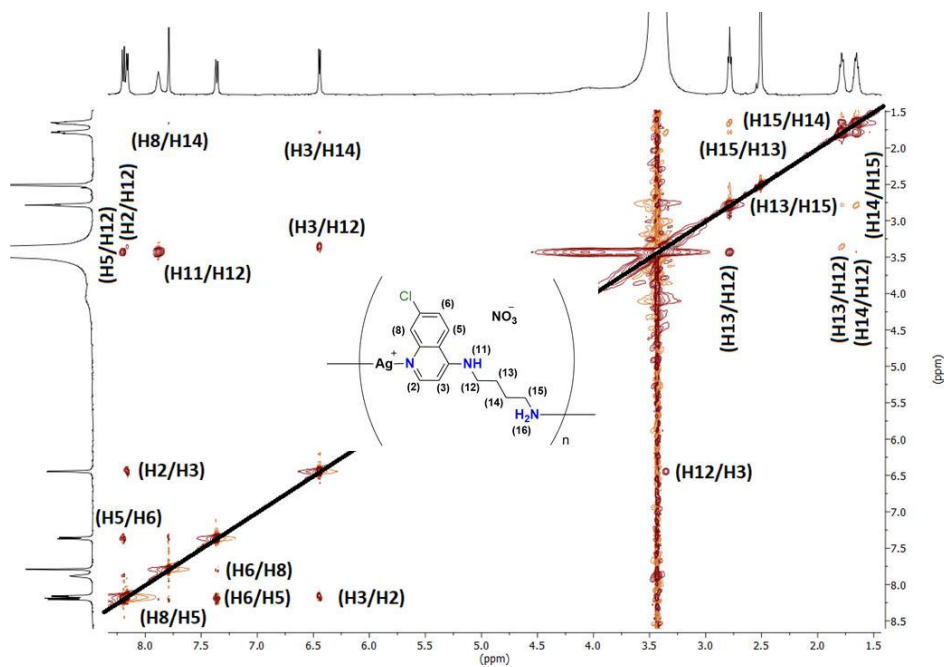
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 180 - Mapa de correlação HSQC $\{^{13}\text{C}, ^1\text{H}\}$ do complexo Ag-4,7ACQ1,4. (DMSO- d_6)



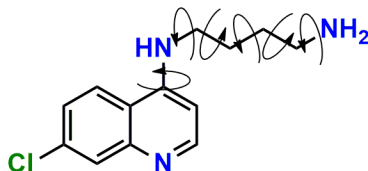
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 181 - Mapa de correlação NOESY $\{^1\text{H}, ^1\text{H}\}$ do complexo Ag-4,7ACQ1,4. (DMSO- d_6)



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 182 – Molécula 4,7-ACQ1,4 e seus respectivos ângulos de torção. Todos os ângulos de torção, rotação e variáveis de translação foram deixados livres no procedimento de refinamento.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Algoritmo 5 – Etapa de refinamento da estrutura cristalina Ag-4,7ACQ1,4.

```
convolution_step 40
'only_penalties
'-----
'INSERT LEBAIL 1 + LP_Factor(0)
'-----
'INSERT LEBAIL 1 + LP_Factor(0)
r_exp 0.901 r_exp_dash 2.424 r_wp 10.875 r_wp_dash 29.272 r_p 7.842 r_p_dash 28.398
weighted_Durbin_Watson 0.019 gof 12.076
xdd "Isa_Isa03c_6_105_slit06_step002_overnight_SD025.raw"
r_exp 0.901 r_exp_dash 2.424 r_wp 10.875 r_wp_dash 29.272 r_p 7.842 r_p_dash 28.398
weighted_Durbin_Watson 0.019 gof 12.076
bkg @ 8500.58392` -1659.52588` -1331.2885` -131.360863` 1492.01261` -695.518906` 412.465235` -
178.147449` 668.641219` -642.977655` -222.68293` 602.689434`
start_X 5.9
finish_X 55
Specimen_Displacement(@, -0.10204`)
Rp 280
Rs 280
LP_Factor(0)
lpsd_th2_angular_range_degrees 2.94
lpsd_equitorial_divergence_degrees 0.3
Simple_Axial_Model(@, 8.01954`)
Absorption(@, 3.12480`_LIMIT_MIN_3)
lam
ymin_on_ymax 0.001
la 0.653817 lo 1.540596 lh 0.501844
la 0.346183 lo 1.544493 lh 0.626579
'Amorphous 1
```

```

xo_Is
xo 9.70
peak_type fp
CS_L (4.80788)
I 51.4363894
'Amorphous 2
xo_Is
xo 10.45109213
peak_type fp
CS_L(4.12811)
I 72.4040927
***** Correction for Absorption *****
***** Macro for Intensity Correction on Sample Thickness *****
macro Sample_Thickness_mm_Intensity(mu,t)
{ scale_pks = (1 - Exp(- 0.1 mu t / Sin(Th))); }
prm !thick 0.10 'mm
prm !mu 133.48720
Sample_Thickness_mm_Intensity(mu, thick)
*****
'INSERT LEBAIL 2 + STR(R3c)
STR(R3c)
CS_L( 46.18422394)
Trigonal(@ 39.77235`,@ 4.53987`)
r_bragg 4.10038664
phase_name "Ag-4,7ACQ1,4"
MVW( 7553.088, 6219.22949`, 100.000`)
Phase_LAC_1_on_cm( 137.18186` )
Phase_Density_g_on_cm3( 2.01668`)
'Preferred_Orientation (@, 0.87088 min 0.7 max 1.3, , 1 0 0)
spherical_harmonics_hkl sh
sh_order 2 load sh_Cij_prm {
y00 !sh_c00 1.00000
y20 sh_c20 -0.53425`
y22p sh_c22p -0.64783`
y22m sh_c22m -0.53250`
}
scale_pks = sh;
'lor_fwhm = sh/Cos(Th);
'INSERT TRIAL MODEL
scale @ 5.05971641e-005`

```

```

prm B 9.62806`_LIMIT_MAX_10 min 0 max 10
Anti_Bump(6,C*, C*, 2.6, 100)
Anti_Bump(6,C*, N*, 2.6, 100)
Anti_Bump(6,N5, *, 2.6, 100)
Anti_Bump(6,Ag, Ag, 2.80, 1000)
box_interaction to_N 0 Ag N1 !A1 = (R-2.4)^2; penalty = (100) !A1 ;
box_interaction to_N 0 Ag N16 !A2 = (R-2.4)^2; penalty = (100) !A2 ;
' Metal ion
site Ag x @ 3.51961` y @ -0.47886` z @ -29.22376` occ Ag 1 beq = B; num_posns 18 rand_xyz 3
'Sites for nitrate
site Nnit x -0.58780 y 0.75835 z 10.82920 occ N 1 beq = B; num_posns 18 'rand_xyz 3
site Onit2 x -0.56988 y 0.76301 z 11.06559 occ O 1 beq = B; num_posns 18 'rand_xyz 3
site Onit x -0.57929 y 0.78678 z 10.66549 occ O 1 beq = B; num_posns 18 'rand_xyz 3
site Onit3 x -0.61425 y 0.72527 z 10.75651 occ O 1 beq = B; num_posns 18 'rand_xyz 3
rigid
z_matrix Nnit
z_matrix Onit2 Nnit 1.25
z_matrix Onit Nnit 1.25 Onit2 120
z_matrix Onit3 Nnit 1.25 Onit 120 Onit2 180
Rotate_about_axes (@ 324.55837` val_on_continue = Val + Rand(-60,60);,
@ 347.26818` val_on_continue = Val + Rand(-60,60);,
@ 266.10896` val_on_continue = Val + Rand(-60,60);)
Translate(@ -0.58780`, @ 0.75835`, @ 10.82920`) rand_xyz 3
' Atom for 4,7-ACQ1,4
site C7 x 1.39426 y -3.61124 z -38.33108 occ C 1 beq = B; num_posns 18 'rand_xyz 3
site C6 x 1.39563 y -3.63279 z -38.09510 occ C 1 beq = B; num_posns 18 'rand_xyz 3
site C5 x 1.42869 y -3.63553 z -38.04693 occ C 1 beq = B; num_posns 18 'rand_xyz 3
site C10 x 1.46037 y -3.61673 z -38.23475 occ C 1 beq = B; num_posns 18 'rand_xyz 3
site C9 x 1.45900 y -3.59518 z -38.47073 occ C 1 beq = B; num_posns 18 'rand_xyz 3
site C8 x 1.42594 y -3.59243 z -38.51889 occ C 1 beq = B; num_posns 18 'rand_xyz 3
site C4 x 1.49343 y -3.61947 z -38.18659 occ C 1 beq = B; num_posns 18 'rand_xyz 3
site C3 x 1.52512 y -3.60067 z -38.37441 occ C 1 beq = B; num_posns 18 'rand_xyz 3
site C2 x 1.52375 y -3.57912 z -38.61039 occ C 1 beq = B; num_posns 18 'rand_xyz 3
site C12 x 1.45942 y -3.67427 z -37.84408 occ C 1 beq = B; num_posns 18 'rand_xyz 3
site C13 x 1.46921 y -3.69224 z -37.58630 occ C 1 beq = B; num_posns 18 'rand_xyz 3
site C14 x 1.43196 y -3.72634 z -37.46863 occ C 1 beq = B; num_posns 18 'rand_xyz 3
site C15 x 1.43679 y -3.76188 z -37.45361 occ C 1 beq = B; num_posns 18 'rand_xyz 3
site N1 x 1.49069 y -3.57637 z -38.65855 occ N 1 beq = B; num_posns 18 'rand_xyz 3
site N11 x 1.49481 y -3.64102 z -37.95061 occ N 1 beq = B; num_posns 18 'rand_xyz 3
site N16 x 1.39949 y -3.79632 z -37.50649 occ N 1 beq = B; num_posns 18 'rand_xyz 3

```

site Cl x 1.35263 y -3.60778 z -38.39171 occ Cl 1 beq = B; num_posns 18 'rand_xyz 3
 site Hd x 1.42731 y -3.61398 z -38.28291 occ H 0 beq = B; num_posns 18 'rand_xyz 3
 site H6 x 1.37397 y -3.64564 z -37.96673 occ H 1 beq = B; num_posns 18 'rand_xyz 3
 site H5 x 1.42963 y -3.65026 z -37.88565 occ H 1 beq = B; num_posns 18 'rand_xyz 3
 site H8 x 1.42500 y -3.57770 z -38.68018 occ H 1 beq = B; num_posns 18 'rand_xyz 3
 site H3 x 1.54772 y -3.60254 z -38.34149 occ H 1 beq = B; num_posns 18 'rand_xyz 3
 site H2 x 1.54540 y -3.56626 z -38.73875 occ H 1 beq = B; num_posns 18 'rand_xyz 3
 site H11 x 1.51893 y -3.63396 z -37.85912 occ H 1 beq = B; num_posns 18 'rand_xyz 3
 site H12a x 1.44195 y -3.66592 z -37.78224 occ H 1 beq = B; num_posns 18 'rand_xyz 3
 site H12b x 1.44812 y -3.69268 z -37.99886 occ H 1 beq = B; num_posns 18 'rand_xyz 3
 site H13a x 1.48627 y -3.70091 z -37.65221 occ H 1 beq = B; num_posns 18 'rand_xyz 3
 site H13b x 1.48142 y -3.67323 z -37.43659 occ H 1 beq = B; num_posns 18 'rand_xyz 3
 site H14a x 1.42699 y -3.72012 z -37.27749 occ H 1 beq = B; num_posns 18 'rand_xyz 3
 site H14b x 1.41118 y -3.73118 z -37.59734 occ H 1 beq = B; num_posns 18 'rand_xyz 3
 site H15a x 1.45488 y -3.75970 z -37.59974 occ H 1 beq = B; num_posns 18 'rand_xyz 3
 site H15b x 1.44610 y -3.76319 z -37.26367 occ H 1 beq = B; num_posns 18 'rand_xyz 3
 site H16a x 1.39044 y -3.79448 z -37.69614 occ H 1 beq = B; num_posns 18 'rand_xyz 3
 site H16b x 1.40251 y -3.81853 z -37.49710 occ H 1 beq = B; num_posns 18 'rand_xyz 3
 rigid

z_matrix Hd

z_matrix C7 Hd 1.39

z_matrix C6 C7 1.39 Hd 60

z_matrix C5 C6 1.39 C7 120 Hd 0

z_matrix C10 C5 1.39 C6 120 C7 0

z_matrix C9 C10 1.39 C5 120 C6 0

z_matrix C8 C9 1.39 C10 120 C5 0

z_matrix Cl C7 1.75 C6 120 C5 180

z_matrix C4 C10 1.39 C9 120 C8 180

z_matrix C3 C4 1.39 C10 120 C9 0

z_matrix C2 C3 1.39 C4 120 C10 0

z_matrix N1 C2 1.39 C3 120 C4 0

z_matrix N11 C4 1.39 C3 120 C2 180

z_matrix C12 N2 1.45 C4 120 C3 0

z_matrix C13 C12 1.52 N11 109 C4 30

z_matrix C14 C13 1.52 C12 109 N11 30

z_matrix C15 C14 1.52 C13 109 C12 30

z_matrix N16 C15 1.45 C14 109 C13 30

z_matrix H6 C6 0.95 C5 120 C10 180

z_matrix H5 C5 0.95 C10 120 C9 180

z_matrix H8 C8 0.95 C9 120 C10 180

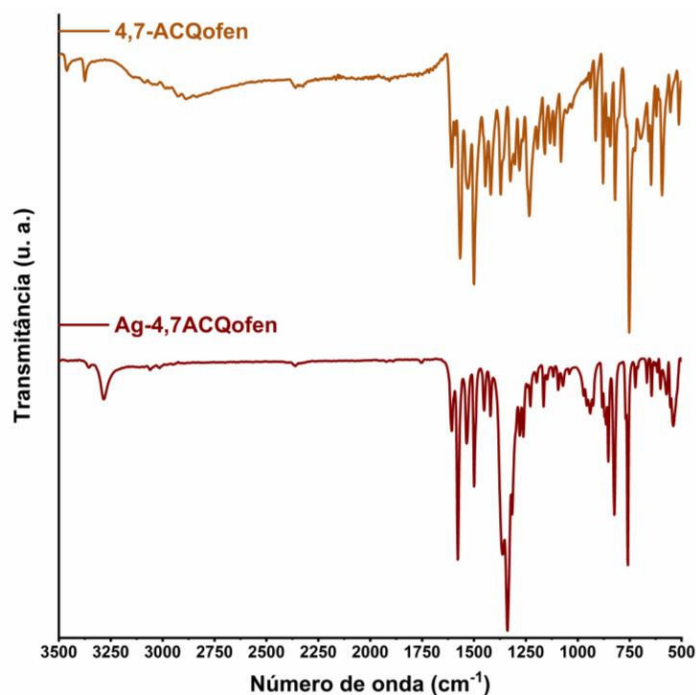
```

z_matrix H3 C3 0.95 C4 120 C10 180
z_matrix H2 C2 0.95 C3 120 C4 180
z_matrix H11 N11 0.95 C4 120 C10 0
z_matrix H12a C12 0.95 N11 109 C4 150
z_matrix H12b C12 0.95 N11 109 C4 270
z_matrix H13a C13 0.95 C12 109 N11 150
z_matrix H13b C13 0.95 C12 109 N11 270
z_matrix H14a C14 0.95 C13 109 C12 150
z_matrix H14b C14 0.95 C13 109 C12 270
z_matrix H15a C15 0.95 C14 109 C13 150
z_matrix H15b C15 0.95 C14 109 C13 270
z_matrix H16a N16 0.95 C15 109 C14 60
z_matrix H16b N16 0.95 C15 109 C14 180
Rotate_about_points (@ 181.88809` val_on_continue = Val + Rand(-60,60);, C14, C15, " H15b H15a N6
H6a H6b ")
Rotate_about_points (@ -262.28033` val_on_continue = Val + Rand(-60,60);, C13, C14, " H14a H14b C15
H15b H15a N16 H16a H16b ")
Rotate_about_points (@ 148.27997` val_on_continue = Val + Rand(-60,60);, C12, C13, " H13a H13b C14
H14a H14b C15 H15b H15a N16 H16a H16b ")
Rotate_about_points (@ 150.18354` val_on_continue = Val + Rand(-60,60);, N11, C12, " H12a H12b C13
H13a H13b C14 H14a H14b C15 H15b H15a N16 H16a H16b ")
Rotate_about_points (@ -150.19818` val_on_continue = Val + Rand(-60,60);, C4, N11, " H11 C12 H12a
H12b C13 H13a H13b C14 H14a H14b C15 H15b H15a N16 H16a H16b ")
Rotate_about_axes (@ 335.30174` val_on_continue = Val + Rand(-60,60);,
@ -112.66486` val_on_continue = Val + Rand(-60,60);,
@ -12.45384` val_on_continue = Val + Rand(-60,60);)
Translate(@ 1.42731`, @ -3.61398`, @ -38.28291`) rand_xyz 3
Out_CIF_STR(Ag-4,7ACQ1,4_RF.cif)

```

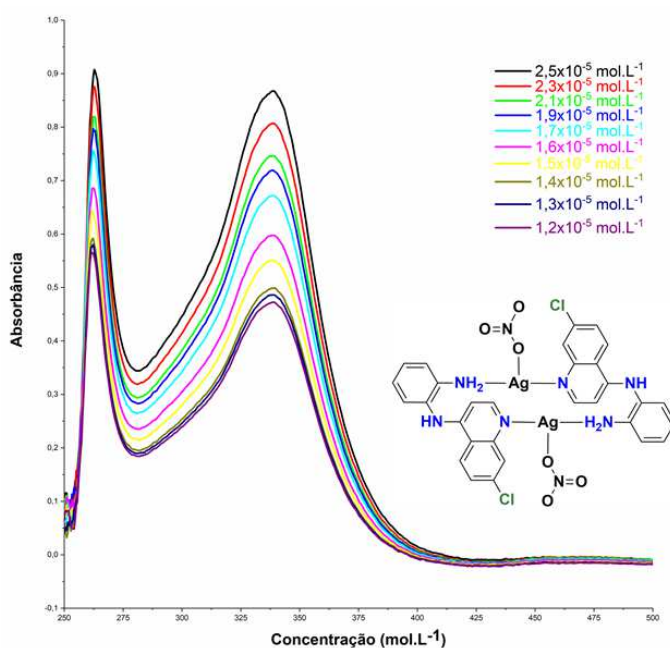
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 183 – Comparação entre os espectros de absorção na região do Infravermelho do complexo Ag-4,7ACQofen e do ligante 4,7-ACQofen (256 coad.).



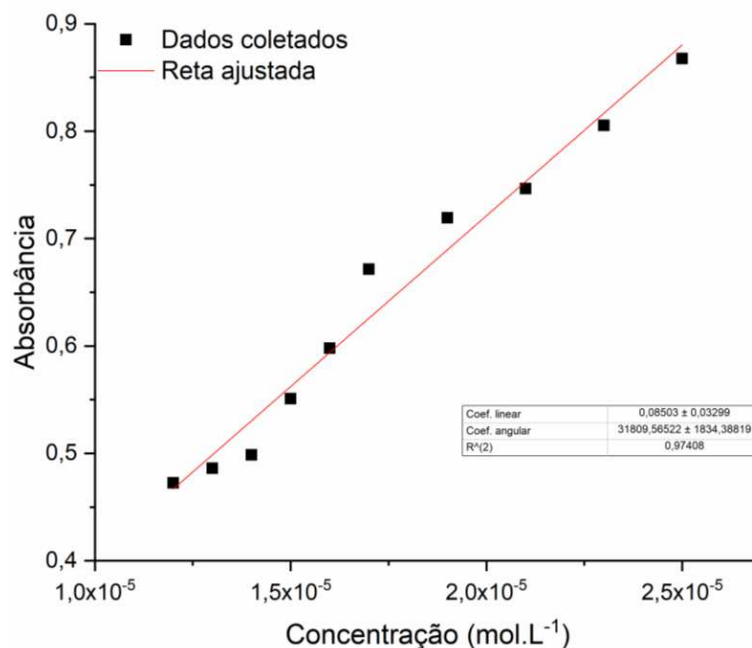
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 184 – Espectros de absorção eletrônica na região do UV-VIS das diluições do complexo Ag-4,7ACQofen em DMSO.



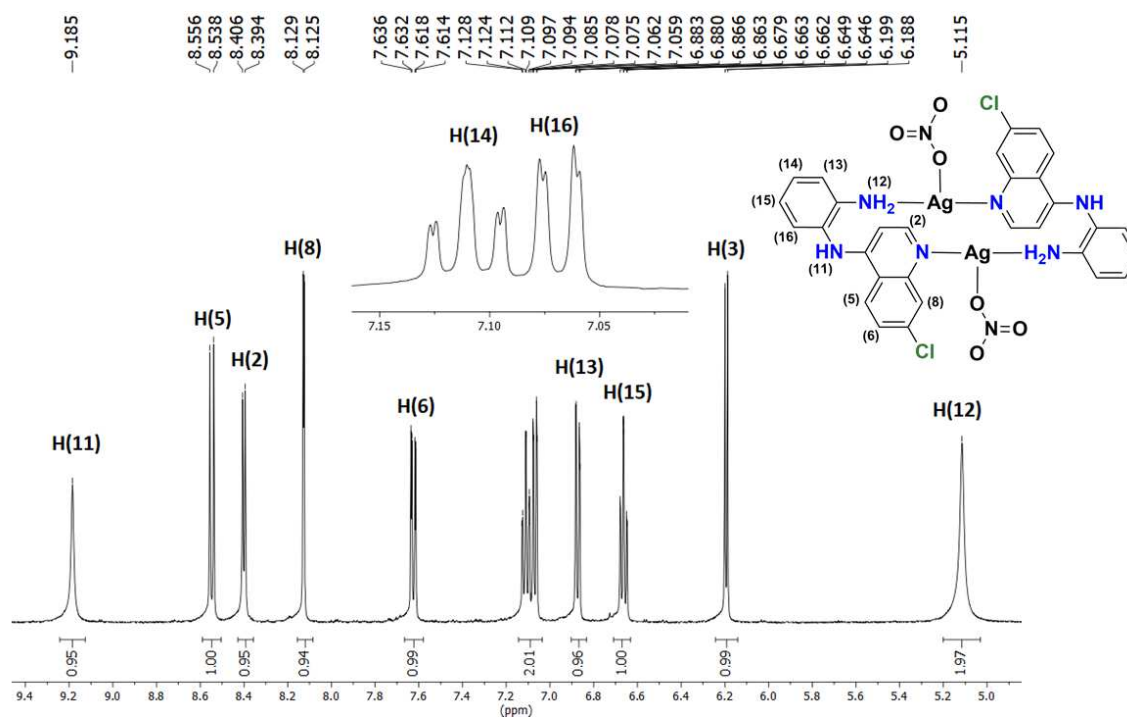
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Reta ajustada 16 – Curva de calibração (Absorbância vs. Concentração), 338 nm, para diluições do complexo Ag-4,7ACQofen.



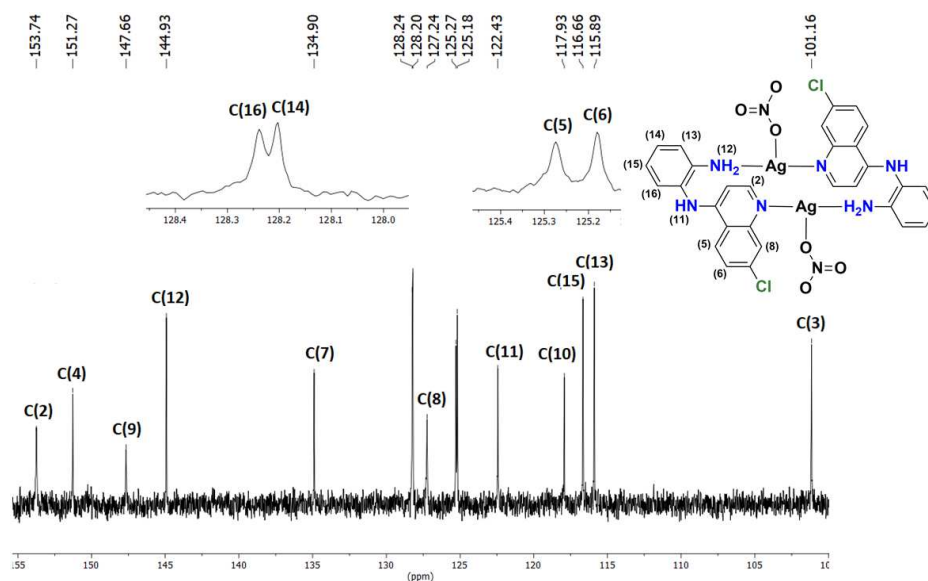
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 185 – Espectro de RMN de ^1H do complexo Ag-4,7ACQofen. (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$)



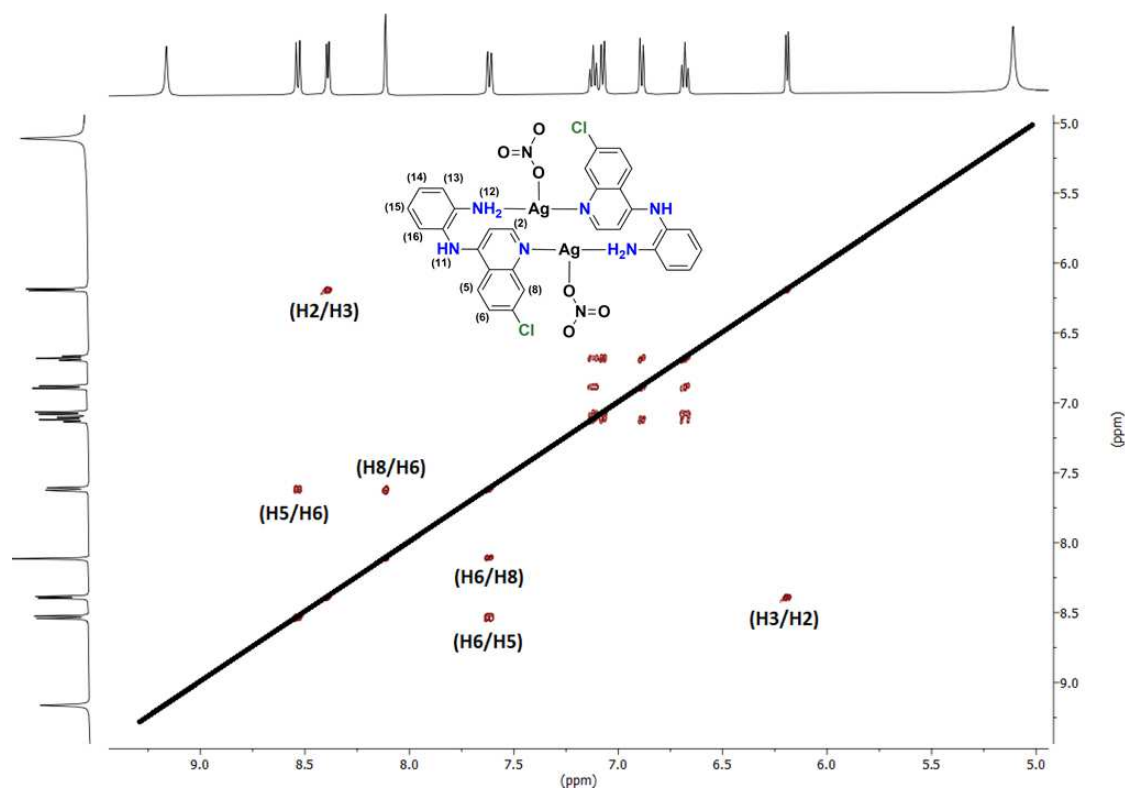
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

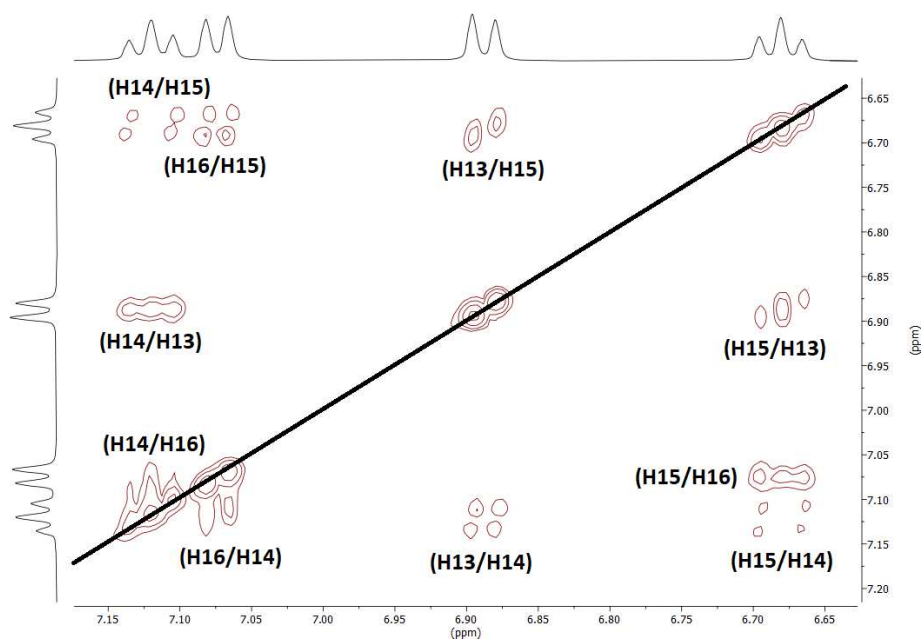
Figura 186 – Espectro de RMN de ^{13}C do complexo Ag-4,7ACQofen. (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$)



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

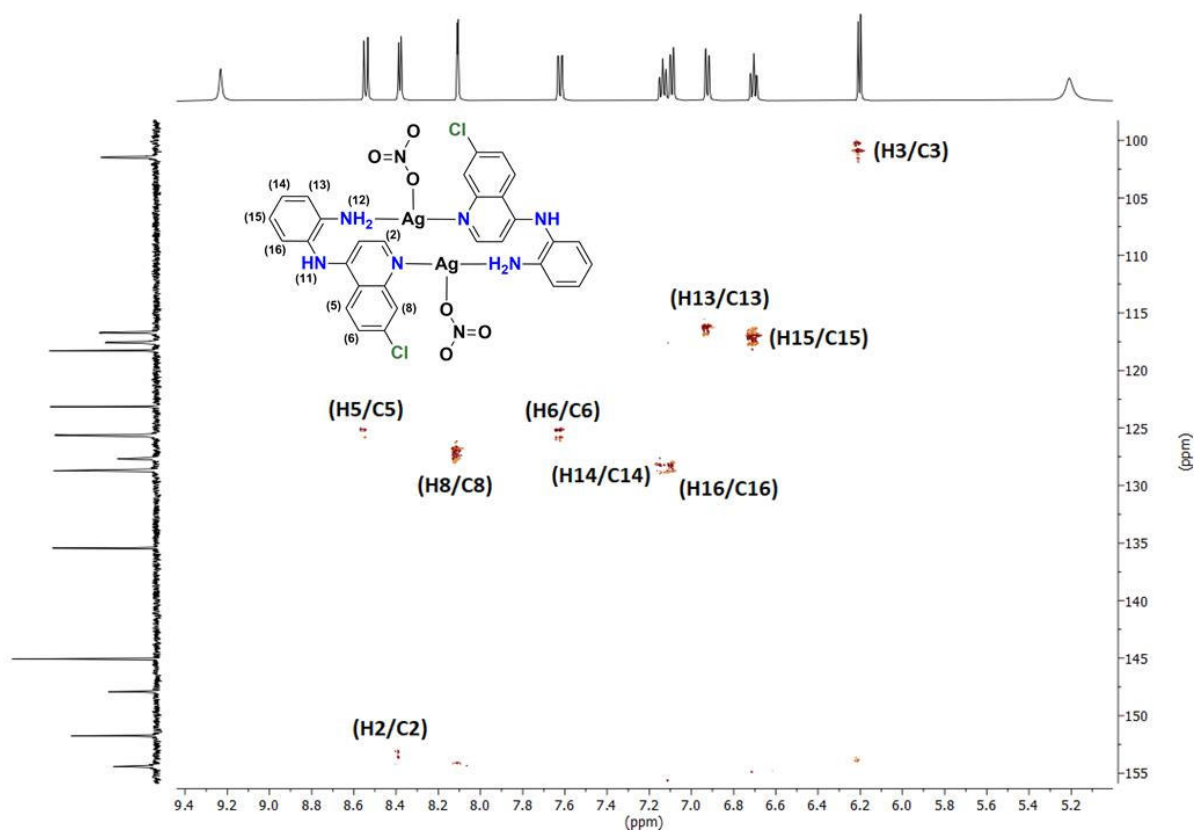
Figura 187 - Mapas de correlação COSY $\{^1\text{H}, ^1\text{H}\}$ do complexo Ag-4,7ACQofen. ($\text{DMSO-}d_6$)





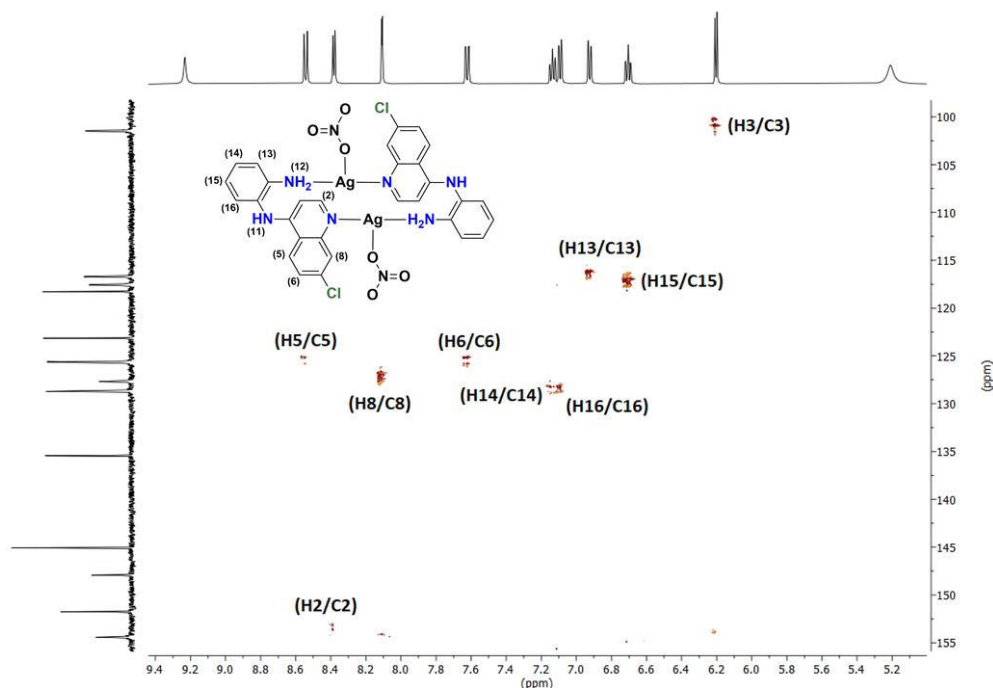
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 188 - Mapa de correlação HSQC $\{^{13}\text{C}, ^1\text{H}\}$ do complexo Ag-4,7ACQofen. (DMSO- d_6)



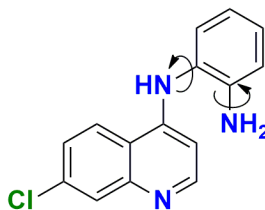
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 189 - Mapa de correlação HMBC $\{^{13}\text{C}, ^1\text{H}\}$ do complexo Ag-4,7ACQofen. (DMSO- d_6)



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 190 – Molécula 4,7-ACQofen e seus respectivos ângulos de torção. Todos os ângulos de torção, rotação e variáveis de translação foram deixados livres no procedimento de refinamento.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Algoritmo 6 – Etapa de refinamento da estrutura cristalina Ag-4,7ACQofen.

chi2_convergence_criteria 0.0000000000001

convolution_step 40

do_errors

iters 1000000

'-----

r_exp 1.421 r_exp_dash 3.445 r_wp 6.086 r_wp_dash 14.759 r_p 4.388 r_p_dash 13.047

weighted_Durbin_Watson 0.113 gof 4.284

```

xdd "Ag-ofen_0,ls_7_30_002__overnight_14h_Slit06SD025.raw"
r_exp 1.421 r_exp_dash 3.445 r_wp 6.086 r_wp_dash 14.759 r_p 4.388 r_p_dash 13.047
weighted_Durbin_Watson 0.113 gof 4.284
bkg 15407.22295`_9.66120358 -2135.99521`_11.3593606 475.000107`_10.6673765
90.4788979`_9.35351192 -66.9775559`_9.04165462 23.3103581`_7.34485038 41.65611`_6.52239902
start_X 7
finish_X 105
Specimen_Displacement(@, 0.00532`_0.00442)
Rp 280
Rs 280
LP_Factor(0)
lpsd_th2_angular_range_degrees 2.94
lpsd_equitorial_divergence_degrees 0.3
lpsd_equitorial_sample_length_mm 20
Simple_Axial_Model(@, 4.11227`_0.51318)
lam
ymin_on_ymax 0.001
la 0.653817 lo 1.540596 lh 0.501844
la 0.346183 lo 1.544493 lh 0.626579
***** Macro for Intensity Correction on Sample Thickness *****
macro Sample_Thickness_mm_Intensity(mu,t)
{ scale_pks = (1 - Exp(- 0.1 mu t / Sin(Th))); }
prm !thick 0.10 'mm
prm !mu 142.83619
Sample_Thickness_mm_Intensity(mu, thick)
STR(P-1)
CS_L(@, 68.78871`_0.70724)
al @ 100.80430`_0.00335
be @ 101.42211`_0.00390
ga @ 105.86976`_0.00320
a @ 9.15874`_0.00057
b @ 9.44019`_0.00060
c @ 10.18464`_0.00070
r_bragg 2.40074121
space_group P-1
MVW( 879.213, 802.507498`_0.0941674588, 100.000`_0.000)
Phase_LAC_1_on_cm( 118.56811`_0.01391 )
Phase_Density_g_on_cm3( 1.81926`_0.00021)
'Preferred_Orientation(0.95798 , , 1 0 0)
spherical_harmonics_hkl sh

```

```

sh_order 4 load sh_Cij_prm {
y00 !sh_c00 1.00000
y20 sh_c20 -0.04021`_0.00923
y21p sh_c21p -0.06299`_0.01352
y21m sh_c21m -0.16642`_0.01054
y22p sh_c22p 0.01758`_0.01414
y22m sh_c22m -0.00655`_0.01075
y40 sh_c40 -0.19872`_0.00993
y41p sh_c41p -0.05939`_0.01580
y41m sh_c41m 0.26616`_0.01623
y42p sh_c42p 0.20488`_0.01357
y42m sh_c42m -0.08202`_0.01436
y43p sh_c43p -0.06708`_0.01168
y43m sh_c43m 0.15829`_0.01042
y44p sh_c44p 0.02849`_0.01323
y44m sh_c44m -0.08477`_0.01192
} load sh_Cij_prm {}
scale_pks = sh;
'INSERT TRIAL MODEL
scale @ 0.00295240173`_2.32e-005
prm B 3.70251`_0.12220 min 0 max 10
'Anti_Bump(6,C*, C*, 2.6, 100)
'box_interaction to_N 0 Ag O* !A1 = (R-2.4)^2; penalty = (100) !A1 ;
'box_interaction to_N 0 Ag N1 !A1 = (R-2.4)^2; penalty = (100) !A1 ;
'box_interaction to_N 0 Ag N13a !A1 = (R-2.4)^2; penalty = (100) !A1 ;
'Metal ion
site Ag x @ 6.04536`_0.00056 y @ -5.70652`_0.00042 z @ -2.88718`_0.00035 occ Ag 1 beq = B;
num_posns 2
'Sites for nitrate
site Nnit x 8.22510 y 5.03242 z 6.16437 occ N 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site Onit x 8.25383 y 5.17319 z 6.20340 occ O 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site Onit2 x 8.32517 y 4.98063 z 6.12444 occ O 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
site Onit3 x 8.09629 y 4.94344 z 6.16526 occ O 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
rigid
z_matrix Nnit
z_matrix Onit Nnit 1.25
z_matrix Onit2 Nnit 1.25 Onit 120
z_matrix Onit3 Nnit 1.25 Onit 120 Onit 180
Rotate_about_axes (@ -99.71936`_1.01135, @ -172.71315`_0.89849, @ -21.93441`_0.73933)
Translate(@ 8.22510`_0.00124, @ 5.03242`_0.00156, @ 6.16437`_0.00114)

```

' Atoms for 4,7-ACQofen

site N1 x 1.82755 y -0.41791 z -4.98769 occ N 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
 site C2 x 1.89831 y -0.41810 z -4.86333 occ C 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
 site C3 x 1.83333 y -0.52511 z -4.79764 occ C 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
 site C4 x 1.68986 y -0.63563 z -4.86361 occ C 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
 site N11 x 1.62488 y -0.74264 z -4.79792 occ N 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
 site N13a x 1.87371 y -0.85233 z -4.82257 occ N 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
 site C10 x 1.61137 y -0.63916 z -4.99528 occ C 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
 site C9 x 1.67635 y -0.53216 z -5.06097 occ C 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
 site C8 x 1.59786 y -0.53569 z -5.19263 occ C 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
 site C7 x 1.45439 y -0.64622 z -5.25861 occ C 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
 site C6 x 1.38941 y -0.75322 z -5.19291 occ C 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
 site C5 x 1.46790 y -0.74969 z -5.06125 occ C 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
 site C12 x 1.71406 y -0.77896 z -4.68354 occ C 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
 site C13 x 1.83121 y -0.84070 z -4.70139 occ C 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
 site C14 x 1.91551 y -0.87722 z -4.59203 occ C 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
 site C15 x 1.87832 y -0.85790 z -4.46644 occ C 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
 site C16 x 1.75728 y -0.80142 z -4.45003 occ C 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
 site C17 x 1.67121 y -0.76738 z -4.56007 occ C 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
 site H2 x 1.99707 y -0.34201 z -4.81792 occ H 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
 site H3 x 1.88736 y -0.52268 z -4.70700 occ H 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
 site H8 x 1.64259 y -0.46203 z -5.23785 occ H 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
 site H6 x 1.29064 y -0.82931 z -5.23833 occ H 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
 site H5 x 1.42317 y -0.82335 z -5.01603 occ H 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
 site H11 x 1.51414 y -0.79766 z -4.82817 occ H 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
 site H14 x 1.99915 y -0.91567 z -4.60321 occ H 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
 site H15 x 1.93605 y -0.88347 z -4.39129 occ H 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
 site H16 x 1.73320 y -0.78598 z -4.36297 occ H 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
 site H17 x 1.58277 y -0.73607 z -4.55095 occ H 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
 site H13a x 1.84560 y -0.95898 z -4.87022 occ H 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
 site H13b x 1.81942 y -0.80199 z -4.88063 occ H 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
 site Cl x 1.35508 y -0.65068 z -5.42519 occ Cl 1 beq = B; num_posns 2 'rand_xyz 3
 prm d_N1C2 1.30400`_0.02669_LIMIT_MIN_1.304 min 1.304 max 1.343
 prm d_C4N11 1.38000`_0.01877_LIMIT_MIN_1.33 min 1.330 max 1.380
 prm d_N11C12 1.43800`_0.01908_LIMIT_MIN_1.398 min 1.398 max 1.438
 prm d_C7Cl 1.74600`_0.01210_LIMIT_MIN_1.724 min 1.724 max 1.746
 prm d_C13N13a 1.36000`_0.02980_LIMIT_MIN_1.36 min 1.360 max 1.380
 prm a_N1C3 121.70071`_0.28488_LIMIT_MIN_121.694 min 121.694 max 126.173
 prm a_C4N11 123.73911`_0.55944_LIMIT_MIN_123.729 min 123.729 max 129.724
 rigid

```

z_matrix N1
z_matrix C2 N1 = d_N1C2;
z_matrix C3 C2 1.38 N1 = a_N1C3;
z_matrix C4 C3 1.38 C2 120 N1 0
z_matrix C10 C4 1.38 C3 120 N1 0
z_matrix C9 C10 1.38 C4 120 N1 0
z_matrix C8 C9 1.38 C10 120 N1 180
z_matrix C7 C8 1.38 C9 120 N1 180
z_matrix C1 C7 = d_C7C1; C7 120 C9 180
z_matrix C6 C7 1.38 C8 120 C1 180
z_matrix C5 C6 1.38 C7 120 C1 180
z_matrix N11 C4 = d_C4N11; C3 120 C1 180
z_matrix C12 N11 = d_N11C12; C4 = a_C4N11; C1 160
z_matrix C13 C12 1.38 N11 120 C4 155
z_matrix C14 C13 1.38 C12 120 C4 200
z_matrix C15 C14 1.38 C13 120 C4 350
z_matrix C16 C15 1.38 C14 120 C4 355
z_matrix C17 C16 1.38 C15 120 C4 355
z_matrix N13a C13 = d_C13N13a; C12 120 C17 180
z_matrix H13a N13a 0.97 C13 109.5 N11 250
z_matrix H13b N13a 0.97 C13 109.5 N11 10
z_matrix H2 C2 0.95 C3 120 N1 180
z_matrix H3 C3 0.95 C2 120 N1 180
z_matrix H8 C8 0.95 C9 120 C7 180
z_matrix H6 C6 0.95 C5 120 C7 180
z_matrix H5 C5 0.95 C6 120 C10 180
z_matrix H11 N11 0.96 C4 120 C10 340
z_matrix H14 C14 0.95 C13 120 C15 180
z_matrix H15 C15 0.95 C14 120 C16 180
z_matrix H16 C16 0.95 C15 120 C17 180
z_matrix H17 C17 0.95 C16 120 C12 180
Rotate_about_points (@ 142.09189`_0.79324, N11, C12, " H15 C15 H16 C16 H14 C14 H17 C17 C13 N13a
H13a H13b")
Rotate_about_axes (@ -17.37338`_0.16792, @ -30.07511`_0.24530, @ -128.68073`_0.28197)
Translate(@ 1.82755`_0.00221, @ -0.41791`_0.00176, @ -4.98769`_0.00251)
Out_CIF_STR(Ag-4,7ACQofen_RF.cif)


```

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).


APÊNDICE II – Artigos publicados durante o período do mestrado

Figura 191 – Artigo (1).

Published on 14 December 2021. Downloaded by Universidade Federal de Juiz de Fora on 6/13/2022 8:07:31 PM.




NJC



ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY

PAPER
View Article Online
View Journal | View Issue


Check for updates

Cite this: *New J. Chem.*, 2022, **46**, 2534

M^{II} (M = Mn, Fe, Co, Ni and Cu) complexes with a chromone-derived neutral ligand: synthesis, structural characterization, photocatalytic and mycobacterial activity studies†

Mariana Leticia Munin Carnargo,^a Cristiane Storck Schwalm,^a Tanize Bortolotto,^b Natália de Freitas Daudt,^c Grazielle Guidolin Rossi,^d Marli Matiko Anraku de Campos,^e Kaique Alexandre D'Oliveira,^f Alexandre Cuin^g and Vânia Denise Schwade^h✉

The reaction of 2-(2-furyl)-3-hydroxychromone and nicotinoyl chloride produces a neutral ligand (L), which has nitrogen and oxygen donor atoms. Evidence of L polymorphism is discussed. The new molecule showed fluorescence emission in solution and in the solid state (intense emission at 556 nm (λ_{exc} : 392 nm) in the solid state). Ligand L and coordination compounds [M(L)₂], (M = Mn (1), Fe (2), Co (3), Ni (4) and Cu (5)) and [Cu(NCS)₂(L)₂] (6) were characterized using spectroscopic techniques. The crystal structures were determined via single-crystal X-ray diffraction and powder X-ray diffraction. Biological tests with mycobacterial strains were conducted for compounds 1–5. The optical band gap energies of these compounds, which ranged from 3.29 to 3.39 eV, were estimated from diffuse reflectance spectroscopy data. Mesoporous TiO₂-based photocatalysts were prepared and tested for hydrogen production. The m-TiO₂-5 photocatalyst produced hydrogen at a 5052.5 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ rate under irradiation using a 300 W HgXe lamp.

Received 20th October 2021, Accepted 14th December 2021
DOI: 10.1039/d1nj05011g
rsc.li/njc

1. Introduction

Chromones comprise an important class of naturally occurring compounds.¹ Important chromone derivatives are the flavonoids, which have a 2-phenyl group in the chromone skeleton. A specific class of flavonoids are the flavonols, which contain the 3-hydroxyflavone moiety (A, Fig. 1). When a furyl group replaces the phenyl group at the 2-position of the chromone skeleton in flavonols, the molecule is called 2-(2-furyl)-3-hydroxychromone (B, Fig. 1). In reactions with metal ions, the hydroxyl group of molecules A and B deprotonates, such that a wide range of complexes has been reported.^{2–4} In these complexes, five-membered chelate rings have been observed. In this work, in order to study the coordinating behavior of a molecule that contains an additional N-donor atom, molecule B was used in the preparation of a new ligand through its reaction with nicotinoyl chloride (L, Fig. 1).

The hydroxyl group of the 3-hydroxy-4-pyrone fragment can be used for alkylation and acylation reactions. The resulting compound of the acylation reaction of quercetin flavonoid to pentanicotinate was reported by Nifant'ev *et al.* This molecule presented a strong antiproliferative action.⁵ Wang *et al.* used a quercetin derivative for conjugation with nicotinic acid to obtain a quercetin-anti-hypertensive double prodrug. In this study, the glycoside of quercetin was treated with methyl iodide to replace the hydroxyl groups with methoxide groups, followed by reaction with HCl to generate the free 3-hydroxyl group at the 3-position of the derivative for further reaction with nicotinoyl chloride.⁶ Dziuba *et al.* prepared a blood-fat-decreasing agent using the dimethoxy-substituted derivative of flavonol and 4-methoxybenzoyl chloride.⁷ Jayashree *et al.* investigated the reaction of acyl chlorides with chloro- or hydroxyl-substituted derivatives of flavonol and tested the resulting compounds for antimicrobial activity. Seven of them showed activity against Gram-positive bacteria.⁸

^a Faculty of Exact Sciences and Technology, Federal University of Grande Dourados, Rod. Dourados/Itahum, Km 22, 79004-900, Dourados, MS, Brazil. E-mail: vaniaschwade@ufgd.br

^b Department of Chemistry, Natural and Exact Sciences Centre, Federal University of Santa Maria, Av. Borsoi, n.1000, 97105-900, Santa Maria, RS, Brazil

^c Department of Mechanical Engineering, Federal University of Santa Maria, Av. Borsoi, n.1000, 97105-900, Santa Maria, RS, Brazil

^d Department of Clinical and Toxicological Analysis, Federal University of Santa Maria, Av. Borsoi, n. 1000, 97105-900, Santa Maria, RS, Brazil

^e LQBio – Laboratory of Bioorganic Chemistry, Chemistry Department, Exact Science Institute, Federal University of Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG, Brazil. E-mail: alexandre.cuin@ufjf.edu.br

† Electronic supplementary information (ESI) available: CCDC 2072835, 2072836, 2072837, 2072838, 2072839, 2113966 and 2113967. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/d1nj05011g

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 192 – Artigo (2).

Journal of Molecular Structure 1234 (2021) 131019



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Molecular Structure

journal homepage: www.elsevier.com/locate/molstr



Promising Ag(I) complexes with *N*-acylhydrazones from aromatic aldehydes and isoniazid against multidrug resistance in tuberculosis

Paulo Victor P. dos Santos^a, Camila M. Ribeiro^b, Fernando R. Pavan^b, Pedro P. Corbi^c,
Fernando R.G. Bergamini^{d,e}, Marcos A. Carvalho^{e,f}, Kaique A. D'Oliveira^g, Alexandre Cuiñ^{a,*}

^aQIn - Laboratory of Inorganic Chemistry, Chemistry Department, Institute of Exact Sciences, Federal University of Juiz de Fora - UFJF, 36036-330 Juiz de Fora, MG, Brazil

^bSão Paulo State University (UNESP), School of Pharmaceutical Sciences, Tuberculosis Research Laboratory Araraquara, SP, Brazil

^cInstitute of Chemistry, University of Campinas - UNICAMP, 13083-870, Campinas, SP, Brazil

^dLaboratory of Synthesis of Biinspired Molecules, Institute of Chemistry, Federal University of Uberlândia - UFU, Uberlândia, MG, Brazil

^eChemistry Department, Federal University of Mato Grosso - UFMT, 78060-900, MT, Brazil



ARTICLE INFO

Article history:
Received 19 October 2020
Revised 12 February 2021
Accepted 22 February 2021
Available online 26 February 2021

Keywords:
N-acylhydrazones
Silver complexes
Mycobacterium tuberculosis
Powder X-ray diffraction

ABSTRACT

In the present work, synthesis, characterization and antitubercular assays of *N*-acylhydrazones derivatives and their corresponding silver(I) complexes are described. The compounds were characterized by elemental analysis, IR and NMR spectroscopic measurements, molar conductivity assays and powder diffraction X ray studies. Some of the synthesized compounds have shown minimum inhibitory concentration (MIC₅₀) values against *M. tuberculosis* H37Rv (ATCC 27294) lower than 0.098 µg/ml, while the cytotoxic activity assays over MRC-5 cells revealed that all compounds present selectivity indexes higher than 27. Furthermore, *N*-acylhydrazones compounds showed promising activities even against multidrug-resistant clinical strains of *M. tuberculosis*.

© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Tuberculosis (TB), also known as Bacillus of Koch, was discovered by the German scientist Robert Koch in 1882. In the 1990s, TB had major impact on the world's population, reaching the status of global emergency disease according to the World Health Organization (WHO). TB is a highly infectious disease since it can be transmitted by the aerosol produced from a simple sneeze, for example. The main symptoms of TB encompass coughing, bloody sputum production, weakness, weight loss and fever. In 2019, an estimated 1.2 million people died due to TB (data referring to HIV-negative cases), with the likelihood of developing TB being higher among people infected with HIV [1].

In most cases, treatments of TB are time-consuming, taking up to 6 to 12 months to be completed [1]. Due to the long time of treatment and to the fact that the symptoms may disappear in the first weeks of treatment, many patients discontinue the treatment prior to mycobacteria complete elimination, triggering the emergence of resistant strains.

Since time-consuming treatments on TB and resistant strains of *M. tuberculosis* are serious world public health issues, there is a

clear need for the development of new compounds able to fight the resistant strains and reduce the time of full treatment [2,3].

Isoniazid (INH) is a worldwide synthetic drug used against *M. tuberculosis* [4–6] with a range of minimum inhibitory concentration (MIC) between 0.02–0.2 µg/ml [7]. The proposed mechanism of action of INH is described in Scheme 1. Initially, INH is activated by catalase peroxidase (KatG) enzyme, giving rise to reactive species able to form an adduct with NAD⁺. The INH-NAD adduct blocks the action of the enzyme *inhA*, which is responsible for fatty acid synthesis type II (FASII), resulting in serious damages to mycobacteria cell since it prevents the synthesis of mycolic acids, which is an exclusive and important component of the mycobacteria cell wall. In addition, INH has others possible targets inside bacteria increasing its effectiveness against TB [8] as described in Scheme 2.

However, *M. tuberculosis* bacillus has already developed resistance to INH by mutations in KatG and *inhA* enzymes. Hence, an alternative is to promote the reaction of INH with other compounds, such as aromatic aldehydes, to obtain new organic compounds in which the pharmacophore portion of isoniazid is preserved [9].

Adducts from condensation between INH and aldehydes are known as *N*-acylhydrazones, which constitute an important class of organic compounds. *N*-Acylhydrazones have characteristics such as structural versatility, relative ease synthesis and satisfactory yields. In biological systems, the *N*-acylhydrazones have also shown


* Corresponding author.
E-mail address: alexandre.cuin@ufjf.br (A. Cuiñ).

<https://doi.org/10.1016/j.molstr.2021.131019>
0022-2860/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 193 – Artigo (3).

Vibrational Spectroscopy 115 (2021) 103259




ELSEVIER

Contents lists available at [ScienceDirect](#)

Vibrational Spectroscopy


Journal homepage: www.elsevier.com/locate/vibspec



Mineralogical characterization of an eucrite Serra Pelada by Raman and XRD

Bruno Nascimento-Dias^{a,*}, Caique Roque^a, Bruna Mayato^a, Kaique Alexandre D'Oliveira^b, Hugo Camarano Belgo^b, Maria Elizabeth Zucolotto^a, Virgilio de Carvalho dos Anjos^b

^a Museu Nacional do Rio de Janeiro, Departamento de Geologia e Paleontologia, RJ, 20940-040, Brazil
^b Universidade Federal de Juiz de Fora, Grupo de Engenharia e Espectroscopia de Materiais, Departamento de Física, MG, 36036-900, Brazil



ARTICLE INFO

Keywords:
Serra Pelada eucrite
Asteroid (4) Vesta
Raman
XRD

ABSTRACT

Serra Pelada is a newly discovered eucrite from an observed fall. Eucrites belong to the meteorite group HED. The HED represent the largest clan among the achondrites, which are extraterrestrial rocks that have gone through the process of planetary differentiation. Although few specific asteroids have been identified as meteorite sources, there is an association between asteroid (4) Vesta and the Howardite, Eucrite, Diogenite (HED) clan of achondrites. The main objective of this work is to characterize the mineralogical composition of the Serra Pelada eucrite and verify if it is petrologically consistent with eucrite meteorites. Raman and X-ray diffraction were used to search for mineralogical information. The main reason for using both techniques is the rapid acquisition of data and because they are considered non-destructive techniques. The results obtained through the techniques of Raman and XRD generated information on the chemical and mineralogical compositions consistent with those of an eucrite meteorite. Furthermore, the information generated by both techniques, as well as with existing data on the asteroid (4) Vesta, contributed greatly to better understand the Serra Pelada eucrite and its relation with its parental body. Currently, there is no article published in an international journal that has characterized the Serra Pelada meteorite, providing mineralogical information on the material. The characterization of the mineralogical composition of the Serra Pelada eucrite is important to understand the process of origin, formation and evolution of differentiated planetaries bodies such as (4) Vesta, which can even generate relevant information for terrestrial planets like Earth.

1. Introduction

Meteorites are fragments from solid bodies in the solar system that survived their passage through the Earth's atmosphere and reached its surface. It is believed that the majority of meteorites originate from parent bodies in the asteroid belts. Although few specific asteroids have been identified as meteorite sources, there is an association between (4) Vesta (and other asteroids in the Vestoid Family) and the Howardite, Eucrite, Diogenite (HED) clan of achondrites [1].

The HED represent the largest group among the achondrites, which are extraterrestrial rocks that have gone through the process of planetary differentiation. In addition, they are considered the remnants of the first magmatic activities of the Solar System [2–4]. Thus, these objects are considered of great relevance for studies on the origin and evolution of the solar system, as they preserve the conditions and processes to which they were exposed during the formation period of our planetary

system [5–9]. Based on these similarities between HED and asteroid (4) Vesta, it is possible to obtain important information about the formation process of rocky planets [4].

The Serra Pelada meteorite was characterized as eucrite [10]. Therefore, it belongs to the only group with a strong candidate for a parental body, the asteroid (4) Vesta, according to determinations made by observations through spectroscopy [2–4]. Data on the mineralogical composition of the surface of asteroid (4) Vesta and its chemical composition were obtained by the Dawn Mission. The probe sent for this mission arrived in (4) Vesta in 2011 and orbited it for more than a year, with the aim of mapping its morphology and composition [4,9].

* Corresponding author.
E-mail address: bruno.astrolko@gmail.com (B. Nascimento-Dias).

<https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2021.103259>
Received 16 January 2021; Received in revised form 13 April 2021; Accepted 1 May 2021
Available online 5 May 2021
0924-6460/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 194 – Artigo (4).

Microchemical Journal 154 (2020) 104648



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Microchemical Journal

journal homepage: www.elsevier.com/locate/microc



Efficient development of a magnetic molecularly imprinted polymer for selective determination of trimethoprim and sulfamethoxazole in milk

Laise Aparecida Fonseca Dinali^a, Hanna Leijoto de Oliveira^a, Leila Suleimara Teixeira^a, Anny Talita Maria da Silva^a, Kaique A D'Oliveira^b, Alexandre Cuiñ^b, Keyller Bastos Borges^{a,*}

^a Departamento de Ciências Naturais, Universidade Federal de São João del-Rei (UFSDJ), Campus Dom Bosco, Praça Dom Helvécio 74, Fábrica, 36301-160, São João del-Rei, Minas Gerais, Brazil

^b Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF), Campus Universitário, Martelos, 36036-330, Juiz de Fora, Minas Gerais, Brazil



ARTICLE INFO

Keywords:
Antibiotics
Sample preparation
Solid phase extraction
Magnetic polymers
HPLC

ABSTRACT

A molecularly imprinted polymer was synthesized on the surface of magnetic nanoparticles for subsequent application in the extraction of trimethoprim (TMT) and sulfamethoxazole (SMX) residues in bovine milk. The magnetic polymer was suitably characterized and demonstrated high stability and optimum adsorption capacity under the conditions of analysis. MMIP was used in the preparation of milk samples by the magnetic solid phase extraction technique whose optimized parameters were: sample volume, elution solvent and its volume, amount of adsorbent, stirring time, and pH of the sample. The relative recoveries of analytes were $98.66 \pm 5.59\%$ and $75.57 \pm 0.72\%$ for TMT and SMX, respectively. The method developed was linear in the range of concentration of $0.05\text{--}20 \mu\text{g mL}^{-1}$ with correlation coefficients of 0.997 and 0.994 for TMT and SMX, respectively. It was also demonstrated satisfactory accuracy and precision, as well as adequate robustness and good drugs stability in the matrix. The method was applied satisfactorily in real milk samples contaminated with residues of these antibiotics.

1. Introduction

The association of trimethoprim (TMT) with sulfamethoxazole (SMX) is commonly used in the treatment of infections in dairy cows because of the synergistic effect, which provides a broad spectrum of action, lower bacterial resistance, and bactericidal effect [1–4]. The association inhibits the synthesis of folic acid in microorganisms that need to synthesize it by sequentially blocking the biosynthesis of tetrahydrofolate, the active form of folic acid, which acts as a coenzyme for the formation of nucleic acids [5–7].

Due to large-scale dairy production and to indiscriminate use of these antimicrobials in livestock, unwanted residues can be found in milk for human consumption [8,9]. Thus, it is necessary to develop increasingly fast, selective, and accurate analytical methodologies for the detection, control, and monitoring of these wastes.

In this context, sample preparation is an important step in the development of an analytical method, because it has the purpose of extracting one or more analytes from complex matrices and eliminating a large part of the interferences, guaranteeing better selectivity of the method [10]. Solid phase extraction (SPE) in conventional form utilizes extraction cartridges that are packaged with an adsorbent material,

generally C18 [11]. Selective adsorbent materials such as molecularly imprinted polymers (MIPs) are also widely used in SPE; this technique is better known as molecularly imprinted solid phase extraction (MISPE) [12,13]. MIPs are synthetic polymers that have selective cavities for a given molecule with a mechanism based on natural recognition systems, such as antigen-antibody, drug-receptor, and enzyme-substrate interactions [14,15].

The search for simplification of the preparation stages has led to the development of new techniques in SPE, such as magnetic solid phase extraction (MSPE). This term was used for the first time in 1999 by Šarfková and Šafárik [16]. However, Towler et al. (1996) had already reported the use of magnetic nanoparticles as an adsorbent in extraction processes [17]. The direct contact between the solid and liquid phases in the MSPE contributes to a better efficiency of the extraction process, less sample preparation time and eases phase separation [18,19]. In recent years, there has been a growing number of works that combine molecular printing technology with materials that have magnetic properties, resulting in the so-called magnetic molecularly imprinted polymers (MMIP) first described by Ansell and Mosbach in 1998 [20,21].

MMIPs are materials consisting of a magnetic base, coated with a

* Corresponding author.
E-mail address: keyller@ufsj.edu.br (K.B. Borges).

<https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104648>
Received 21 November 2019; Received in revised form 15 January 2020; Accepted 15 January 2020
Available online 16 January 2020
0026-265X/ © 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 195 – Artigo (5).


Thermochimica Acta 690 (2020) 178662



Contents lists available at ScienceDirect

Thermochimica Acta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/tca



Thermal analysis combined with X-ray diffraction/Rietveld method, FT-IR and UV-vis spectroscopy: Structural characterization of the lanthanum and cerium (III) polycrystalline complexes

K.V. Tenorio^a, A.B. Fortunato^a, J.M. Moreira^a, D. Roman^a, K.A. D'Oliveira^b, A. Cuin^b, D.M. Brasil^c, L.M.C. Pinto^c, T.A.D. Colman^a, C.T. Carvalho^{a,*}

^aFederal University of Grande Dourados (FURG), CP 364, 79.804-970, Dourados, MS, Brazil
^bFederal University of Jataí de Foz, URZF, 38036-330, Jataí de Foz, MG, Brazil
^cFederal University of Mato Grosso do Sul, 79074-460, Campo Grande, MS, Brazil

<p>ARTICLE INFO</p> <p>Keywords: Synthesis Thermal analysis X-ray diffraction Polymeric structure Theoretical calculations</p>	<p>ABSTRACT</p> <p>In this work, structural, spectroscopic and thermal studies of lanthanum(III) and cerium(III) complexes with the 3,5-dimethoxybenzoate (DMBz) monocarboxylate ligand were performed. The metal-ligand minimum stoichiometry and polymeric arrangement of the complexes were respectively defined by TGA-DSC and X-ray powder diffraction as $[M(DMBz)_3 \cdot n]_x$, wherein "M" represents the lanthanides, "n" the water molecules in the lanthanum compound and "x" the basic unit of repetition in monoclinic polycrystalline system with space group $P2_1/c$. The products of the thermal decomposition of the material were also monitored by TGA-DSC/FT-IR both in air and N_2 atmospheres in order to suggest the thermal decomposition mechanism. Theoretical calculations based in experimental results were performed to assess the coordination mode and spectroscopic properties of lanthanide complexes involving a monocarboxylate ligand. From theoretical calculations it was possible to generate FT-IR theoretical vibrational spectra and relate the level of correspondence to the experimental data inherent to the metal-ligand coordination mode. From the HOMO/LUMO orbitals obtained by TD-DFT calculations, the main electronic transitions responsible for the absorption and emission bands of the complexes were determined.</p>
---	--

- TGA/DSC/FT-IR analysis and refinement by Rietveld method
- Polymeric structure of monoclinic system with space group $P2_1/c$
- Elucidation of the type of carboxylate-metal coordination in the complexes
- Computational calculations
- HOMO – LUMO molecular orbital contributions

dicarboxylate ligands to the lanthanides. Among the research groups with an expressive number of scientific papers published on lanthanide carboxylates, it is worth mentioning those of the researchers Ionashiro and Ferenc and their collaborators, represented here by the references [1–3], which can support some of the characterizations used in this study.

1. Introduction

Lanthanides complexes obtained with carboxylate ligands in their structure have been extensively studied in the solid state. Characterization of most of these compounds has been done using thermal analysis techniques, mainly thermogravimetric, to establish the dehydration grade, thermal stability, thermal behavior, stoichiometric and purity, as well as infrared spectroscopy (FT-IR) technique to provide information concerning the coordination mode of mono or

In recent years, metal carboxylates, often referred to as coordinating polymers [3], have attracted interest from the scientific community around the world since they can be used to produce a fascinating class of materials, the MOFs (Metal-Organic Frameworks), promising structures for application in catalysts, gas separation, gas storage, ion exchange, luminescence, among others [4,5]. For application of these materials, it is equally interesting to know their structural arrangement, however, in most cases they are difficult to be obtained due to the absence of single crystals [1–4]. One way researchers have found to overcome this is by adding a nitrogenous co-ligand in the synthesis

* Corresponding author.
 E-mail address: claudiocarvalho@ufgd.edu.br (C.T. Carvalho).

<https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178662>
 Received 9 March 2020; Received in revised form 12 May 2020; Accepted 23 May 2020
 Available online 26 May 2020
 0040-6031/ © 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).