

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

JEANE ELISA FRANCESCON

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PRECURSORES DE MAGNETOS MOLECULARES
CONTENDO LIGANTES DO TIPO OXAMATO E METAIS DE TRANSIÇÃO

CURITIBA

2022

JEANE ELISA FRANCESCON

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PRECURSORES DE MAGNETOS MOLECULARES
CONTENDO LIGANTES DO TIPO OXAMATO E METAIS DE TRANSIÇÃO

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do grau de Mestre em Química, no Curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências exatas da Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Tatiana Renata Gomes Simões

CURITIBA

2022

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Francescon, Jeane Elisa

Síntese e caracterização de precursores de magnetos moleculares contendo ligantes do tipo oxamato e metais de transição / Jeane Elisa Francescon. – Curitiba, 2022.

1 recurso on-line : PDF.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Tatiana Renata Gomes Simões.

1. Magnetos. 2. Ligantes - Oxamato. 3. Polímeros. I. Simões, Tatiana Renata Gomes. II. Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA -
40001016026P2

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **JEANE ELISA FRANCESCON** intitulada: **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PRECURSORES DE MAGNETOS MOLECULARES CONTENDO LIGANTES DO TIPO OXAMATO E METAIS DE TRANSIÇÃO**, sob orientação da Profa. Dra. TATIANA RENATA GOMES SIMÕES, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestra está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 29 de Abril de 2022.

Assinatura Eletrônica

02/05/2022 10:48:26.0

TATIANA RENATA GOMES SIMÕES

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

10/05/2022 13:51:05.0

GIOVANA GIOPPO NUNES

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

02/05/2022 14:25:45.0

DANIELLE CANGUSSU DE CASTRO GOMES

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS)

CENTRO POLITÉCNICO - CURITIBA - Paraná - Brasil

CEP 81531-990 - Tel: (41) 3361-3006 - E-mail: cpgquim@ufpr.br

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.

Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 180441

Para autenticar este documento/assinatura, acesse <https://www.prppg.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp> e insira o código 180441

Em memória de minha mãe Maria.

Pelo amor insubstituível.

Por sempre me incentivar a buscar pelo conhecimento.

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Prof^a. Dr^a. Tatiana Renata Gomes Simões por me acolher e me incluir no Grupo de Pesquisa, pela paciência e principalmente pelo carinho. Uma pessoa de coração enorme que tive a grande felicidade de conhecer, suas orientações com enorme paixão fizeram meu amor pela Química e ensino crescerem ainda mais.

À Prof^a. Dr^a. Giovana Gioppo Nunes por suas várias correções e contribuições a este trabalho. Ao Prof. Dr. Flavio Matsumoto por sua paciência e contribuições ao corrigir este trabalho.

À Prof^a. Dr^a. Giselle por sua colaboração e disponibilização de seus reagentes e sua orientanda para a realização dos testes biológicos. À mestranda Avany Judith Ferraro Miorim por ter realizado os trabalhosos testes biológicos e sempre ser solícita e amigável.

À Prof^a. Dr^a. Danielle Cangussu de Castro Gomes pela doação de reagente para a realização do início da pesquisa.

À Ma. Grazielli da Rocha pelas contribuições com técnica de DRX de monocristal e por auxiliar com as visualizações dos cristais.

Ao Prof. Dr. Emerson Fernandes Pedroso do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais pelas correções das curvas magnéticas.

Aos meus colegas do grupo de pesquisa Ketlyn Wolfart Borth, Elias Couto, Rayssa de Moura V. Anjos e Raissa Mendes, por toda a ajuda e todos os momentos.

A Universidade Tecnológica Federal do Paraná pela disponibilização da utilização do espaço e de seus equipamentos.

Ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Paraná, Capes e CNPq.

A todos que contribuíram de maneira direta e indiretamente para a realização desse trabalho

RESUMO

Uma classe de compostos que tem ganhado importância científica é a dos magnetos moleculares. Estes sistemas moleculares podem ser formados a partir de moléculas livres (radicais) ou complexadas a metais. Uma vantagem desses sistemas em relação aos magnetos clássicos é a possibilidade de se escolher o ligante de acordo com a propriedade final desejada. Isto significa que os magnetos moleculares podem ser multifuncionais, abrindo espaço para outras utilizações além daquelas como magnetos. Dentre as inúmeras possibilidades se tem a aplicação biológica para verificação de ação inibitória bacteriana. Este trabalho discorre sobre os resultados de sínteses de compostos contendo os ligantes meta-fenilobis(oxamato) (H_2mpba^{2-}) e meta-piridilbis(oxamato) (H_2mpyba^{2-}) parcialmente protonados com alguns íons metálicos da primeira série de metais de transição. Como resultados das sínteses e caracterização são mostrados sete produtos. Com o ligante H_2mpyba^{2-} foram obtidos dois polímeros de coordenação unidimensionais inéditos contendo o cátion $Co(II)$ - **My-Co-c₁** e **My-Co-c₂** - caracterizados por análise espectroscópica na região do infravermelho e com o auxílio da técnica de difração de raios X por monocristal (DRXM). A partir do ligante H_2mpba^{2-} e os íons metálicos $M = Co^{2+}$, Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} e Ni^{2+} foram obtidos cinco complexos com unidades diméricas isoestruturais de fórmula genérica $(PPh_4)_2[M_2(H_2mpba)_3] \cdot 2DMSO \cdot 4H_2O$, obtidos nas formas cristalinas- **M-Mn-c**, **M-Fe-c**, **M-Co-c**, **M-Cu-c**, **M-Ni-c** e policristalinas **M-Mn-p**, **M-Fe-p**, **M-Co-p**, **M-Cu-p** e **M-Ni-p**. Estes foram caracterizados com o auxílio da técnica de difração de raios X por monocristal (DRXM), por análise elementar, pela técnica de difração de raios X por pó (DRXP) e por análise térmica. Através das caracterizações foi possível verificar que os ligantes H_2mpba^{2-} e H_2mpyba^{2-} coordenam-se ao metal pelo oxigênio da carbonila da amida e pelo oxigênio do éster. O estudo das interações intermoleculares dos complexos baseou-se na análise da superfície de *Hirshfeld* em d_{norm} e mostraram importantes interações intermoleculares entre carbonilas do oxamato, águas de hidratação e interações $\pi-\pi$ entre os anéis aromáticos do ligante e o cátion $(PPh_4)^+$. O estudo magnético dos produtos com H_2mpba^{2-} mostraram que o dímero **M-Mn-c** teve um fraco acoplamento ferromagnético de spins a baixas temperaturas, já os dímeros **M-Fe-c**, **M-Ni-c** e **M-Co-c** tiveram um acoplamento antiparalelo de spins (comportamento antiferromagnético). Nas curvas de magnetização à temperatura constante observou-se valores de magnetização de saturação próximos aos valores teóricos para o **M-Mn-c** e **M-Ni-c**, já para o **M-Fe-c** não houve uma tendência para se atingir a magnetização de saturação com o campo aplicado. Os testes de atividade antibacteriana foram feitos com os produtos policristalinos frente a cepas de *E. coli* (gram-negativa) e *S. aureus* (gram-positiva). O estudo baseou-se no método de suspensão em caldo para a determinação qualitativa da ação antimicrobiana, resultando em ação antimicrobiana para todos os produtos policristalinos nas concentrações de 64 e 128 mg L⁻¹ para o inóculo de 10¹ ufc mL⁻¹ e para os inóculos de 10² e 10³ ufc mL⁻¹ para as amostras **M-Mn-p**, **M-Fe-p** e **M-Co-p** frente as cepas de *S. aureus*. Para a *E. coli* não foi observada ação inibitória microbiológica nos inóculos mesmo para a concentração de 128 mg L⁻¹.

Palavras-chave: Magnetos moleculares. Oxamato. Atividade antibacteriana. Polímeros de coordenação.

ABSTRACT

A class of compounds that has gained scientific importance is the molecular magnets. These molecular systems can be formed from free (radicals) or metal-complexed molecules. An advantage of these systems compared to classical magnets is that the ligand can be chosen according to the desired final property. It means that molecular magnets can be multifunctional, creating possibilities for different uses. One of the innumerable possibilities is its application in biological catalysis to verify bacterial inhibitory action. This work discusses the results of syntheses containing the ligands meta-phenylbis(oxamate) (H_2mpba^{2-}) and meta-pyridylbis(oxamate) (H_2mpyba^{2-}) partially protonated with some metallic ions of the first series of transition metals. It was obtained seven products as result of the syntheses and characterizations. With the ligand H_2mpyba^{2-} were obtained two unpublished one-dimensional coordination polymers containing the metallic cation $Co(II)$ - **My-Co-c₁** and **My-Co-c₂** - characterized by spectroscopic analysis in the infrared region and by X-ray diffraction by single crystal (XRDRM). Five complexes with the ligand H_2mpyba^{2-} and the metal ions Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} and Ni^{2+} with isostructural dimer units were obtained, with the generic molecular formula $(PPh_4)_2[M_2(H_2mpba)_3] \cdot 2DMSO \cdot 4H_2O$, at crystalline - **M-Mn-c**, **M-Fe-c**, **M-Co-c**, **M-Cu-c**, **M-Ni-c** and polycrystalline **M-Mn-p**, **M-Fe-p**, **M-Co-p**, **M-Cu-p** e **M-Ni-p** - forms. They were characterized by X-ray diffraction by single crystal (SCXRD), elemental analysis, X-ray powder diffraction (PXRD) and thermal analysis. The characterizations made possible to verify that the ligands H_2mpba^{2-} and H_2mpyba^{2-} are coordinated to the metal by the carbonyl oxygen of the amide and by the oxygen of the ester. The study of the intermolecular interactions of the products were based on the analysis of the Hirshfeld surface in d_{norm} and showed important intermolecular interactions between oxamate carbonyls, waters of hydration and π - π interactions between the aromatic rings of the ligand and the cation $(PPh_4)^+$. The magnetic study of the products with H_2mpba^{2-} showed that the dimer **M-Mn-c** had a parallel coupling of spins at low temperatures (ferromagnetic behavior), while the dimers **M-Fe-c**, **M-Ni-c** and **M-Co-c** had a antiparallel spins (antiferromagnetic behavior). For the magnetization was observed values of saturation of magnetization close to the theoreticians for **M-Mn-c** and **M-Ni-c**, while for **M-Fe-c** there was no tendency to reach saturation magnetization. Antibacterial activity tests were performed with polycrystalline products against strains of *E. coli* (gram-negative) and *S. aureus* (gram-positive). The study was based on the broth suspension method for the qualitative determination of antimicrobial action, resulting in antimicrobial action for all polycrystalline products at concentrations of 64 e 128 mg L⁻¹ for the inoculum of 10¹ ufc mL⁻¹ and for inoculum of 10² e 10³ ufc mL⁻¹ for the samples **M-Mn-p**, **M-Fe-p** and **M-Co-p** against *S. aureus* strains. For *E. coli*, no microbiological inhibitory action was observed in any inoculum even at the concentration of 128 mg L⁻¹.

Keywords: Molecular magnets. Oxamate. Antibacterial activity. Extended inorganic structures.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Figura da primeira imagem publicada sobre as linhas de fluxo magnético ao redor de um magneto.....	01
Figura 2. Representação da permeabilidade em corpos diamagnéticos (esquerda) e paramagnéticos (direita) a um campo magnético externo.....	02
Figura 3. Representação de ordenamento spins eletrônicos.....	03
Figura 4. Curvas de magnetização (M), com M_A e M_B sendo sub-redes magnéticas, em função do campo magnético externo aplicado (\vec{H}) e da temperatura para materiais para-, dia-, ferro-, ferri- e antiferromagnéticos.....	04
Figura 5. Curva de histerese para materiais ferromagnéticos gerada através da magnetização em função do campo magnético externo aplicado (\vec{H}).	07
Figura 6. Curvas do produto $\chi_M T$ em função da temperatura para materias de comportamento (1) paramagnético, (2) ferromagnético, (3) antiferromagnético e (4) ferrimagnético.....	10
Figura 7. Comportamento da suscetibilidade magnética para materiais ferromagnético, paramagnético e antiferromagnético em função da temperatura.	11
Figura 8. Imagem com as estruturas (a) do bloco construtor $Cu(pba)^{2-}$ e (b) cristalina do composto $MnCu(pba)(H_2O)_3 \cdot 2H_2O$	13
Figura 9. (A) Ácido <i>meta</i> -piridilbis(oxâmico) (H_4mpyba) e (B) ácido <i>meta</i> -fenilenobis(oxâmico) (H_4mpba).....	13
Figura 10. Representação de sistemas heteronucleares formados a partir do precursor dinuclear $[Cu_2(mpba)_2]^{4-}$	14
Figura 11. Possibilidades de modos de coordenação exibidos por ligantes <i>meta</i> -fenilenobis(oxamato) parcialmente desprotonados frente a um íon metálico M^{2+} : (a) H_2mpba^{2-} -bis-bidentado; (b) H_3mpba -bidentado/monodentado; (c) H_2mpba^{2-} bidentado/bis(monodentado) (d) H_2mpba^{2-} bis(monodentado).	14
Figura 12. Representação de precursores dinucleares $[Cu_2(mpba)_2]^{4-}$ (a) e $[Co_2(mpba)_3]^{2-}$ (b).....	15
Figura 13. Representação de precursores dinucleares $[M_2(mpba)_2]^{4-}$ (a) e $[M_2(mpba)_3]^{2-}$ (b) onde M = Co e Ni.....	15

Figura 14. Representação das estruturas contendo o ligante H ₂ mpba obtidas em diferentes solventes: esquerda: [Cu(bipy)(H ₂ mpba)] ₂ · 2H ₂ O, obtido em água e direita: [Cu(bipy)(H ₂ mpba)] · DMSO, obtido em DMSO	17
Figura 15. Mapas de relevo e contorno da função de peso de Hirshfeld w(r) no plano molecular da ureia.	20
Figura 16. Representação da superfície de Hirshfeld em uma molécula de formamida em modo transparente, e as distâncias d _i e d _e são ilustradas esquematicamente para um único ponto (em vermelho).....	21
Figura 17. Representação da superfície de Hirshfeld em d _{norm} (a) e em d _e (b)	21
Figura 18. <i>Fingerprint</i> da molécula de formamida, as distâncias d _i e d _e são ilustradas em cores, sendo as menores distâncias em vermelho e as maiores em azul.	22
Figura 19. Estrutura da unidade do peptideoglicano.	24
Figura 20. Representação da estrutura do ácido teicóico ribitol (a) - o ácido teicóico consiste em um polímero de unidades repetitivas de ribitol, aqui apresentado – e do diagrama resumido da parede celular bacteriana gram-positiva (b).....	25
Figura 21. Diagrama resumido da parede celular bacteriana gram-negativa.	25
Figura 22. Cristalizadores utilizados nas sínteses (A) cristalizador utilizado na técnica de evaporação lenta de solvente (B) tubo vertical e (C) tubo em H usados na técnica de difusão lenta.....	30
Figura 23. Esquema da reação de síntese do precursor do pré-ligante Et ₂ H ₂ mpba (a) e do pré-ligante Et ₂ H ₂ mpyba (b).	33
Figura 24. Representação esquemática das camadas adicionadas ao tubo vertical	36
Figura 25. Resumo dos produtos obtidos das sínteses com realizadas com os ligantes mpba e mpyba	41
Figura 26. Representação das unidades mínimas dos produtos My-Co-c₁ (A) e My-Co-c₂ (B) com numeração dos átomos presentes na estrutura. As moléculas de água de hidratação formam omitidas.	45
Figura 27. Representação do diagrama ortep da unidade mínima do produto My-Co-c₁ com numeração dos átomos presentes na estrutura	46
Figura 28. Representação da organização das células unitárias (a) e das cadeias (b) do produto cristalino My-Co-c₁	47

Figura 29. Representação do diagrama ortep da unidade mínima do produto My-Co-c₂ com numeração dos átomos presentes na estrutura	48
Figura 30. Representação da organização das células unitárias (a) e das cadeias no plano bc (b) do produto cristalino My-Co-c₂	49
Figura 31. Espectros de absorção na região do infravermelho dos produtos cristalinos My-Co-c₁ e My-Co-c₂	50
Figura 32. Representação da estrutura $[M_2(H_2mpba)_3]^{2-}$. Os cátions e as moléculas de cristalização foram omitidos para melhor visualização.....	53
Figura 33. Representação esquemática das interações eletrostáticas (regiões vermelhas) observadas entre uma unidade dimérica central do complexo $[Mn_2(H_2mpba)_3]^{2-}$ e as unidades vizinhas.	55
Figura 34. Representação esquemática das regiões de interações de hidrogênio observadas entre uma unidade dimérica central do complexo $[Mn_2(H_2mpba)_3]^{2-}$ e as moléculas de água vizinhas.	56
Figura 35. Representação esquemática das interações π - π em T entre o anel de benzeno do contraíon tetrafenilfosfônio e uma unidade dimérica central do complexo $[M_2(H_2mpba)_3]^{2-}$	58
Figura 36. Representação do shape index (S) entre o contraíon tetrafenilfosfônio e uma unidade dimérica central do complexo $[Mn_2(H_2mpba)_3]^{2-}$	58
Figura 37. <i>Fingerprints</i> para superfícies geradas sobre o contraíon e as moléculas de água de cristalização do produto cristalino M-Co-c.	59
Figura 38. <i>Fingerprints</i> para superfícies geradas sobre o contraíon e as moléculas de água de cristalização dos produtos cristalinos M-Co-c em (a), M-Fe-c em (b), M-Mn-c em (c) e M-Ni-c em (d) de contribuição individual e total, respectivamente. Em (e) são mostradas as porcentagens de contribuições individuais de cada tipo de interação na superfície de cada produto cristalino e em (f) um gráfico com a média para cada contribuição individual. ...	60
Figura 39. Comparação entre o padrão de difração de Raios X do produto não cristalino M-Mn-p (preto) com a simulação obtida a partir do produto cristalino M-Mn-c (azul).	61
Figura 40. Comparação entre o padrão de difração de Raios X do produto não cristalino M-Co-p (preto) com a simulação obtida a partir do produto cristalino M-Co-c (azul).	61
Figura 41. Comparação entre o padrão de difração de Raios X do produto não cristalino M-Ni-p (preto) com a simulação obtida a partir do produto cristalino M-Ni-c (azul).....	62

Figura 42. Comparação entre o padrão de difração de Raios X do produto não cristalino M-Cu-p (preto) com a simulação obtida a partir do produto cristalino M-Ni-c (azul).	62
Figura 43. Espectros de absorção na região do infravermelho dos produtos policristalinos de manganês (M-Mn-p), ferro (M-Fe-p), cobalto (M-Co-p), níquel (M-Ni-p) e cobre (M-Cu-p).	63
Figura 44. Espectro de absorção na região do infravermelho do produto M-Co-p.....	64
Figura 45. Curva TG dos compostos $(PPh_4)_2[Mn_2(H_2mpba)_3] \cdot 2DMSO \cdot 4H_2O$ (M-Mn-c) e M-Mn-p em (a), $(PPh_4)_2[Co_2(H_2mpba)_3] \cdot 2DMSO \cdot 4H_2O$ (M-Co-c) e M-Co-p em (b), $(PPh_4)_2[Ni_2(H_2mpba)_3] \cdot 2DMSO \cdot 4H_2O$ (M-Ni-c) e M-Ni-p em (c) e $(PPh_4)_2[Fe_2(H_2mpba)_3] \cdot 2DMSO \cdot 4H_2O$ (M-Fe-c) e M-Fe-p em (d).	66
Figura 46. Curva TG do composto M-Mn-p em atmosfera inerte.....	67
Figura 47. Curva TG do composto M-Fe-p em atmosfera inerte.	68
Figura 48. Curva TG do composto M-Co-p em atmosfera inerte.	69
Figura 49. Curva TG do composto M-Ni-p em atmosfera inerte.	70
Figura 50. Curva TG do composto M-Cu-p em atmosfera inerte.	71
Figura 51. Dependência do produto χ_{MT} com a temperatura para o composto $(PPh_4)_2[Mn_2(H_2mpba)_3] \cdot 2DMSO \cdot 4H_2O$, em um campo de 1000 Oe em que os círculos representam a medida experimental e a linha cheia é o ajuste matemático.....	72
Figura 52. Curva de magnetização em função do campo aplicado a temperatura de 2,5 K para o composto $(PPh_4)_2[Mn_2(H_2mpba)_3] \cdot 2DMSO \cdot 4H_2O$ em que os triângulos representam a medida experimental e a linha cheia é o ajuste matemático	73
Figura 53. Dependência do produto χ_{MT} com a temperatura para o composto $(PPh_4)_2Fe_2(H_2mpba)_3 \cdot 2DMSO \cdot 4H_2O$, em um campo de 1000 Oe em que os círculos representam a medida experimental e a linha cheia é o ajuste matemático.....	74
Figura 54. Curva de magnetização em função do campo aplicado a temperatura de 3,4 K para o composto $(PPh_4)_2[Fe_2(H_2mpba)_3] \cdot 2DMSO \cdot 4H_2O$ em que os triângulos representam a medida experimental e a linha cheia é o ajuste matemático.	75
Figura 55. Dependência do produto χ_{MT} com a temperatura para o composto $(PPh_4)_2[Co_2(H_2mpba)_3] \cdot 2DMSO \cdot 4H_2O$, em um campo de 1000 Oe.	76

Figura 56. Dependência do produto χ_{MT} com a temperatura para o composto $(PPh_4)_2[Ni_2(H_2mpba)_3] \cdot 2DMSO \cdot 4H_2O$, em um campo de 1000 Oe em que os círculos representam a medida experimental e a linha cheia é o ajuste matemático.....	77
Figura 57. Curva de magnetização em função do campo aplicado a temperatura de 3,6 K para o composto $(PPh_4)_2[Ni_2(H_2mpba)_3] \cdot 2DMSO \cdot 4H_2O$ em que os triângulos representam a medida experimental e a linha cheia é o ajuste matemático	78
Figura 58. Resultado do teste colorimétrico para a atividade antimicrobiana do produto policristalino M-Co-p.	81
Figura 59. Resultado do teste colorimétrico para a atividade antimicrobiana do produto policristalino M-Cu-p.	83
Figura 60. Resultado do teste colorimétrico para a atividade antimicrobiana do produto policristalino M-Mn-p.....	84
Figura 61. Resultado do teste colorimétrico para a atividade antimicrobiana do produto policristalino M-Fe-p.....	86
Figura 62. Resultado do teste colorimétrico para a atividade antimicrobiana do produto policristalino M-Ni-p.	88
Figura 63. Resultado do teste colorimétrico para a atividade antimicrobiana do produto policristalino M-Co-p.	89
Figura 64. Resultado do teste colorimétrico para a atividade antimicrobiana do produto policristalino M-Cu-p.	90
Figura 65. Resultado do teste colorimétrico para a atividade antimicrobiana do produto policristalino M-Mn-p.....	91
Figura 66. Resultado do teste colorimétrico para a atividade antimicrobiana do produto policristalino M-Fe-p.....	91
Figura 67. Resultado do teste colorimétrico para a atividade antimicrobiana do produto policristalino M-Ni-p.	92
Figura 68. Espectro de absorção na região do infravermelho do ligante K_2H_2mpba	102
Figura 69. Espectro de absorção na região do infravermelho do ligante K_2H_2mpyba	103
Figura 71. Espectro de absorção na região do infravermelho do M-Cu-p.....	104
Figura 72. Espectro de absorção na região do infravermelho do M-Fe-p.....	104

- Figura 73. Espectro de absorção na região do infravermelho do M-Mn-p. 105
- Figura 74. Espectro de absorção na região do infravermelho do M-Ni-p. 105
- Figura 75. Vista em perspectiva da unidade de $[\text{Cu}_2(\text{mpyba})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$ de $(\text{Me}_4\text{N})_4[\text{Cu}_2(\text{mpyba})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1**) $(\text{Me}_4\text{N})_4[\text{K}_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{mpyba})_4(\text{H}_2\text{O})_{6,8}]\cdot 1,6\text{H}_2\text{O}$ (**2**) e $[\text{Na}_6\text{Cu}_2(\text{mpyba})_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_8]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**3**) com a numeração de átomos de cobre(II). Os elipsóides térmicos são desenhados a 50% nível de probabilidade, e os átomos de hidrogênio são mostrados na forma de gravetos 106
- Figura 76. (a) Vista do empacotamento cristalino no plano bc para (**1**). (b) Empacotamento cristalino geral de (**1**) com os canais de tetrametilamônio destacados em azul. Os átomos de hidrogênio são omitidos nas duas imagens por uma questão de clareza, os átomos não-hidrogênio são mostrados como esferas de raio arbitrário em (a) ou bastões em (b) ... 106
- Figura 77. (a) Vista lateral e (b) superior de três gaiolas cruzadas dando origem a cadeias de (**2**) paralelas ao eixo cristalográfico b. O as moléculas de água da gaiola também estão incluídas em (a) e (b). Átomos que não são de hidrogênio são mostrados como elipsóides de probabilidade de 30% e os átomos de hidrogênio são desenhada com esferas de raio arbitrário. (c) O empacotamento cristalino geral de (**2**) com os canais do tetrametilamônio estão destacados em azul. O polímero de coordenação 1D cresce conforme a projeção mostrada no plano ac 107
- Figura 78. Vista de um fragmento da estrutura da camada de (**3**). Moléculas de água e átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Todos os átomos são desenhados com esferas de raios arbitrários..... 108
- Figura 79. Blocos de construção coordenados para Ca^{2+} em (**4**) $\text{Ca}_2\text{Cu}_3(\text{mpyba})_2(2\text{-apyma})(\text{H}_2\text{O})_7]\cdot 8,3\text{H}_2\text{O}$ (a) e Sr^{2+} em (**5**) $[\text{Sr}_2\text{Cu}_3(\text{mpyba})_2(2\text{-apyma})(\text{H}_2\text{O})_8]\cdot 11,6\text{H}_2\text{O}$ (b) com as moléculas de água coordenadas. Os átomos não hidrogênio são mostrados como elipsóides térmicos coloridos desenhados no nível de probabilidade de 50%. Os átomos de hidrogênio são representados como esferas brancas. Moléculas de água com ocupação integral, bem como o rótulo de átomos de hidrogênio e carbono foram omitidos para maior clareza 109
- Figura 80. Arranjo em favo de mel em **3** (a) e **4** (b) ao longo do plano ab mediado pela coordenação dos cátions alcalino-terrosos e a interação interações moleculares. As moléculas de água com ocupação não integral estão localizadas nos poros, mas foram omitidas para maior clareza 110
- Figura 81. Unidade de bloco de construção de $[\text{Sr}_{4,5}\text{Cu}_4(\text{mpyba})_4(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_{20}]\cdot 8,5\text{H}_2\text{O}$ (**6**) coordenada aos íons Sr^{2+} com o moléculas de água coordenadas e livres. Os átomos não

hidrogênio são desenhados com 50% de probabilidade em elipsóides e átomos de hidrogênio são representados como esferas brancas 111

Figura 82. Empacotamento da estrutura **(6)** mostrando a expansão do polímero através da conexão de dois blocos de construção (a) paralelos ao plano bc e (b) ao longo do eixo cristalográfico a, em (c) uma vista de um fragmento da estrutura 3D resultante formada pela conexão do bloco principal através dos cátions Sr^{2+} (os canais de água são representados como formas sombreadas em azul) 112

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Quadro 1. Lista de códigos possíveis de serem utilizados para complexos formados entre os Ligantes para H_2mpyba^{2-} (My) e para H_2mpba^{2-} (M) e os cátions bivalentes dos metais Ni, Co, Mn, Fe ou Cu	33
Tabela 1. Grandezas magnéticas, suas unidades e a relação de conversão entre os sistemas CGS e SI, sendo: $[CGS] = (\text{fator de conversão}) \times [SI]$	08
Tabela 2. Tipos principais de comportamento magnético.	09
Tabela 3. Classificação das ligações de hidrogênio de Jeffrey quanto a força	16
Tabela 4. Lista dos reagentes utilizados nas sínteses dos ligantes mpba e mpyba e nas tentativas de sínteses dos complexos contendo os íons de Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} e Ni^{2+}	29
Tabela 5. Lista da massa das amostras utilizadas para análise magnética.....	32
Tabela 6. Testes realizados em estufa (35 °C) com o sal $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ e o ligante K_2H_2mpyba em diferentes proporções.	35
Tabela 7. Porcentagens dos rendimentos das sínteses (7) a (11).....	43
Tabela 8. Dados cristalográficos e condições de refinamento dos compostos My-Co-c₁ e My-Co-c₂	44
Tabela 9. Tabela com distâncias entre átomos formadores de ligações de hidrogênio em angstroms (Å) e ângulos em graus (°) do produto My-Co-c₁	46
Tabela 10. Tabela com distâncias entre átomos formadores de ligações de hidrogênio em angstroms (Å) e ângulos em graus (°) do produto My-Co-c₁	48
Tabela 11. Tentativas de atribuições das bandas presentes no espectro do produto My-Co-c	50
Tabela 12. Dados de coleta e condições de refinamento dos compostos M-Co-c , M-Fe-c , M-Mn-c e M-Ni-c	52
Tabela 13. Ângulos em graus de mordida formados entre os oxigênios coordenados ao metal e entre os oxigênios do mesmo eixo.	53
Tabela 14. Comprimentos de ligação formados entre os oxigênios coordenados ao metal.	54

Tabela 15. Tabela com distâncias entre átomos formadores de ligações de hidrogênio em angstroms (Å) e ângulos em graus (°) para os produtos M-Co-c , M-Fe-c , M-Mn-c e M-Ni-c	57
Tabela 16. Tentativas de atribuições das bandas presentes nos espectros dos produtos M-Mn-p, M-Fe-p, M-Co-p, M-Ni-p, M-Cu-p e do ligante K ₂ H ₂ mpba.....	65
Tabela 17. Análise elementar do produto policristalino M-Mn-c.	67
Tabela 18. Análise elementar do produto policristalino M-Fe-c.	68
Tabela 19. Análise elementar do produto policristalino M-Co-c.....	69
Tabela 20. Análise elementar do produto policristalino M-Ni-c.....	70
Tabela 21. Resultado do teste de crescimento em ágar para avaliação da atividade antimicrobiana do produto policristalino M-Co-p.	82
Tabela 22. Resultado do teste de crescimento em ágar para avaliação da atividade antimicrobiana do produto policristalino M-Cu-p.	83
Tabela 23. Resultado do teste de crescimento em ágar para avaliação da atividade antimicrobiana do produto policristalino M-Mn-p.	85
Tabela 24. Resultado do teste de crescimento em ágar para avaliação da atividade antimicrobiana do produto policristalino M-Fe-p.....	87
Tabela 25. Resultado do teste de crescimento em ágar para avaliação da atividade antimicrobiana do produto policristalino M-Ni-p.....	88
Tabela 26. Resultado do teste de crescimento em ágar para avaliação da atividade antimicrobiana do produto policristalino M-Co-p.	90
Tabela 27. Resultado do teste de crescimento em ágar para avaliação da atividade antimicrobiana do produto policristalino M-Fe-p.....	92
Tabela 28. Resumo dos resultados de ação inibitória frente a inóculos de concentração 1·10 ⁵ ufc·mL ⁻¹ , 1·10 ³ ufc·mL ⁻¹ , 1·10 ² ufc·mL ⁻¹ , 1·10 ¹ ufc·mL ⁻¹ utilizando os produtos policristalinos M-Mn-p, M-Fe-p, M-Co-p, M-Cu-p e M-Ni-p nas concentrações de 64 e 128 mgL ⁻¹	96
Tabela 29. Tentativas de atribuições das bandas do espectro de absorção na região do infravermelho do ligante K ₂ H ₂ mpba.	102
Tabela 30. Tentativas de atribuições das bandas do espectro de absorção na região do infravermelho do ligante K ₂ H ₂ mpyba.....	103

Tabela 31. Contribuições diamagnéticas para os grupos orgânicos do complexo $(PPh_4)_2[M_2(H_2mpba)_3].2DMSO.4H_2O$ 106

Tabela 32. Contribuições diamagnéticas para íons metálicos do complexo $(PPh_4)_2[M_2(H_2mpba)_3].2DMSO.4H_2O$ e a contribuição diamagnética total. 106

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÔNIMOS

pba	1,3-propilenobis(oxamato)
bipy	2,2'-bipiridina
DNA	Ácido desoxirribonucleico
RNA	Ácido ribonucleico
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
LPS	Camada lipopolissacarídica
CC	Controle de Crescimento
CE	Controle Estéril
CNO	Crescimento Não Observado
CO	Crescimento Observado
CIF	<i>Crystallographic Information File</i>
DRX	Difratometria de Raios X
DMSO	Dimetilsulfóxido
Et	Etil
SCM	Ímãs de cadeia única
SIM	Ímãs de íon único
SMM	Ímãs de uma molécula
MM	Magnetismo molecular
mpba	<i>meta</i> -fenilenobis(oxamato)
mpyba	<i>meta</i> -piridilbis(oxamato)
pH	Potencial hidrogeniônico
ufc	Unidade formadora de colônia
SCXRD	X-ray diffraction by single crystal
PXRD	X-ray powder diffraction

LISTA DE SÍMBOLOS

\vec{M}_s	Magnetização de saturação
Å	Angstrom / ångström – 1 Å = 10 ⁻¹⁰ m
α, β e γ	Ângulos entre as arestas da célula unitária
H	Campo magnético
k _B	Constante de Boltzmann
C	Constante de Curie
γ	Deformação angular fora do plano
δ	Deformação angular no plano
$\rho_a^{at}(r)$	Densidade eletrônica esférica de um átomo
$\rho_i^{at}(r)$	Densidade eletrônica esférica média
ρ^{mol}	Densidade eletrônica molecular
d _i	Distância entre a superfície de Hirshfeld e os núcleos mais próximos dentro da superfície
d _e	Distância entre a superfície de Hirshfeld e os núcleos mais próximos fora da superfície
d _{norm}	Distância normalizada de contato
v	Estiramento
g	Fator de Landé
$w_a(r)$	Função peso de um átomo em uma molécula
w_A	Função peso de uma molécula em um cristal
R	Índice de discordância entre o modelo estrutural proposto e o mapa experimental de distribuição de densidade eletrônica de célula unitária
B	Indução magnética

\vec{M}	Magnetização
β	Magnéton de Bohr
μ	Momento magnético
Z	Número de fórmulas por célula unitária
S	Número quântico de momento angular de spin resultante
N	Quantidade de matéria
$\rho_{procrystal}(r)$	Somatório das densidade eletrônicas esféricas de todas as moléculas do cristal
$\rho_{promolécula}(r)$	Somatório das densidade eletrônicas esféricas de todos os átomos da molécula do cristal
χ_{diam}	Suscetibilidade diamagnética
χ	Suscetibilidade magnética
χ_M	Suscetibilidade magnética molar
χ_g	Suscetibilidade magnética por grama
χ_v	Suscetibilidade magnética por unidade de volume
χ_{para}	Suscetibilidade paramagnética
T	Temperatura
T_c	Temperatura crítica
T_{comp}	Temperatura de compensação
T_N	Temperatura Néel

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 MAGNETISMO.....	1
1.2 MAGNETOS MOLECULARES.....	11
1.3 INTERAÇÕES INTERMOLECULARES.....	18
1.3.1 Ligação de Hidrogênio.....	18
1.3.2 Interações eletrostáticas.....	18
1.3.3 Interação π - π	19
1.3.4 Superfície de Hirshfeld e <i>fingerprinting</i>	19
1.4 BACTÉRIAS E ANTIMICROBIANOS.....	23
2 OBJETIVOS.....	28
2.1 Geral.....	28
2.2 Específicos.....	28
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
3.1 MATERIAIS.....	29
3.2 TÉCNICAS DE CRISTALIZAÇÃO.....	30
3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	30
3.3.1 <i>Análise Térmica</i>	30
3.3.2 <i>Análise Elementar – dosagem dos teores de metais, carbono, hidrogênio e nitrogênio</i>	31
3.3.3 <i>Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF)</i>	31
3.3.4 <i>Difração de Raios X de policristais</i>	31
3.3.5 <i>Difração de Raios X em monocristal</i>	31
3.3.6 <i>Análise Magnética</i>	32
3.3.7 <i>Potencial Hidrogeniônico (pH)</i>	32
3.4 SÍNTESES.....	32
3.4.1 <i>Síntese dos Ligantes</i>	33
3.4.2 <i>Testes entre o ligante K_2H_2mpyba e íons metálicos (Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+})</i>	34
3.4.3 <i>Testes entre K_2H_2mpba sem base e sais metálicos (Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+})</i>	36
3.4.4 <i>Testes entre K_2H_2mpba com adição de base e sais metálicos (Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+})</i>	37
3.5 ESTUDO DE PROPRIEDADES ANTIBACTERIANAS.....	39
3.5.1 <i>Preparo dos materiais e meios de cultura</i>	39

3.5.2 Procedimentos para crescimento de colônias e leitura	39
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS FORMADOS COM O LIGANTE K ₂ H ₂ mpyba E O SAL DE COBALTO(II)	44
4.1.1 <i>Difração de Raios X de monocristal</i>	44
4.1.2 <i>Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF)</i>	49
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS FORMADOS COM O LIGANTE K ₂ H ₂ mpba e OS SAIS METÁLICOS COBALTO(II), COBRE (II), FERRO(II), MANGANÊS(II) E NÍQUEL (II)	51
4.2.1 <i>Difração de Raios X de monocristal</i>	51
4.2.2 <i>Estudo da Superfície de Hirshfeld</i>	54
4.2.3 <i>Difração de Raios X de pó</i>	61
4.2.4 <i>Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF)</i>	63
4.2.5 <i>Análise térmica e elementar</i>	66
4.2.6 <i>Análise magnética</i>	71
4.3 TESTES DE SOLUBILIDADE	78
4.3.1 <i>Alteração de pH</i>	78
4.3.2 <i>Solvente hexano</i>	79
4.5 ATIVIDADE ANTIBACTERIANA	80
4.5.1 <i>Resultados com Staphylococcus aureus</i>	80
4.5.2 <i>Resultados com Escherichia coli</i>	89
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	94
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97
ANEXOS	102
ANEXO I	102
ANEXO II	106
ANEXO III	113

1 INTRODUÇÃO

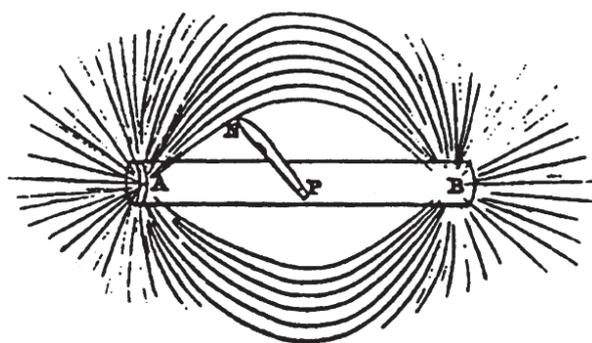
Há ainda muito que se explorar em relação a multifuncionalidade dos magnetos moleculares, além de sua utilização como blocos construtores e magnetos. Após a síntese e caracterização dos complexos, os materiais serão testados inicialmente frente a diferentes valores de pH, visando uma possível aplicação em catálise em diferentes meios e, posteriormente, biologicamente para verificação de ação inibitória bacteriana.

1.1 MAGNETISMO

Em tempos arcaicos se conhecia um tipo de pedra que podia ser encontrada perto de um lugar chamado Magnésia, no norte da Grécia, que atraía ferro. O filósofo e matemático grego Tales de Milet (cerca de 625-564 a.C.) atribuiu a essa pedra uma alma e, portanto, vida a este material atraente. A curiosidade sobre este tipo de material aumentou, porém o primeiro estudo científico envolvendo propriedades magnéticas só foi publicado em 1600 pelo inglês William Gilbert (1540-1603) no livro “On the Magnet”. A primeira aplicação conhecida do magnetismo é a bússola, inicialmente utilizada pelos chineses nas navegações, cuja primeira descrição é encontrada no livro do chinês Meng Chhi Pi Than (1806).^{1,2}

Em 1839, Michael Faraday publicou a primeira foto das linhas de fluxo em torno de um ímã (Figura 1). Ao longo dos anos seguintes o número de substâncias conhecidas com magnetização espontânea aumentou enormemente, enquanto sua variedade se ampliou dramaticamente.³

Figura 1. Figura da primeira imagem publicada sobre as linhas de fluxo magnético ao redor de um magneto.



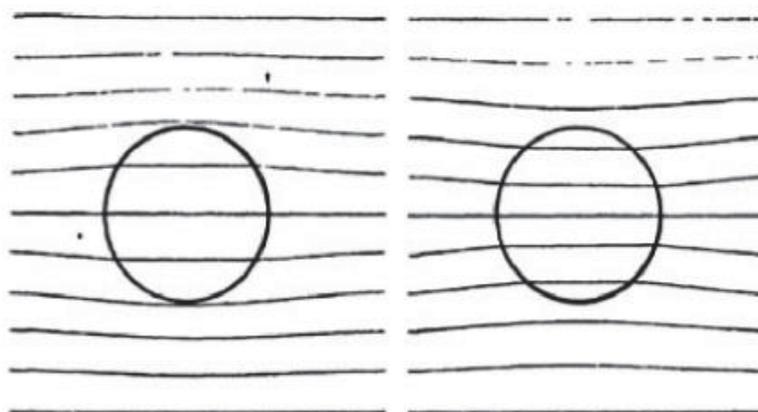
Fonte: Day e Underhill (1999).³

O estudo de materiais magnéticos foi, tradicionalmente, confinado a metais, porém estudos como os modelos microscópicos de Mott (1949), Anderson (1963) e Goodenough (1955), em particular o último, estabeleceram regras de simetria orbital que trouxeram firmemente o assunto do magnetismo cooperativo dentro do âmbito químico do estado sólido.³ Também foi necessária a formulação da eletrodinâmica de Maxwell e as ideias de termodinâmica estatística de Boltzmann para tratar e entender as propriedades de conjuntos portadores de momento magnético.¹

Átomos possuem momento de dipolo magnético devido ao momento angular dos elétrons e de seu movimento ao redor do próprio eixo chamado momento angular de spin.⁴ O momento magnético depende do número de elétrons desemparelhados, da temperatura e da estrutura do composto.⁵

Se uma substância é submetida a um campo magnético de certa intensidade, o campo de resposta gerado por ela pode ser de menor ou maior intensidade que aquele aplicado. No vácuo, corpos diamagnéticos são menos permeáveis às linhas de força do campo magnético do que corpos paramagnéticos (Figura 2). Caso a substância seja ferromagnética a intensidade do campo é aumentada em um milhão de vezes ou mais. O paramagnetismo é comum na natureza especialmente em metais do grupo de transição. Se uma substância é tanto paramagnética quanto diamagnética geralmente o paramagnetismo acaba camuflando o diamagnetismo por ser de maior magnitude.⁶

Figura 2. Representação da permeabilidade em corpos diamagnéticos (esquerda) e paramagnéticos (direita) a um campo magnético externo.

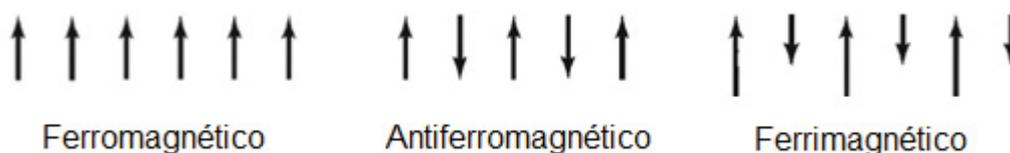


Fonte: Selwood (1943).⁶

As propriedades magnéticas de um sólido são essencialmente devido aos momentos magnéticos dos elétrons dos átomos. Em um material paramagnético, estas propriedades são resultantes dos elétrons desemparelhados em sua estrutura. Ao

abaixar-se a temperatura, diminui-se a agitação térmica e pode acontecer um acoplamento dos spins. O alinhamento dos spins pode ser paralelo ($\uparrow\uparrow$), gerando um acoplamento ferromagnético ou antiparalelo ($\uparrow\downarrow$) gerando um acoplamento antiferromagnético. Se o acoplamento ocorre em nível cooperativo e tridimensional (abaixo da temperatura de Curie^a) o material passa da fase paramagnética para fase ferromagnética. Já no acoplamento antiferromagnético ($\uparrow\downarrow$), caso não haja anulação dos momentos magnéticos abaixo da temperatura de Néel^b, o material passa da fase paramagnética para fase ferrimagnética (Figura 3).⁷

Figura 3. Representação de ordenamento spins eletrônicos.



Fonte: Adaptado de Kittel (2005).⁸

Quando uma substância é colocada sob um campo magnético externo \vec{H} , a densidade das linhas de força do campo magnético na substância ou sua indução magnética pode ser expressa por

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M} \quad \text{Equação 1}$$

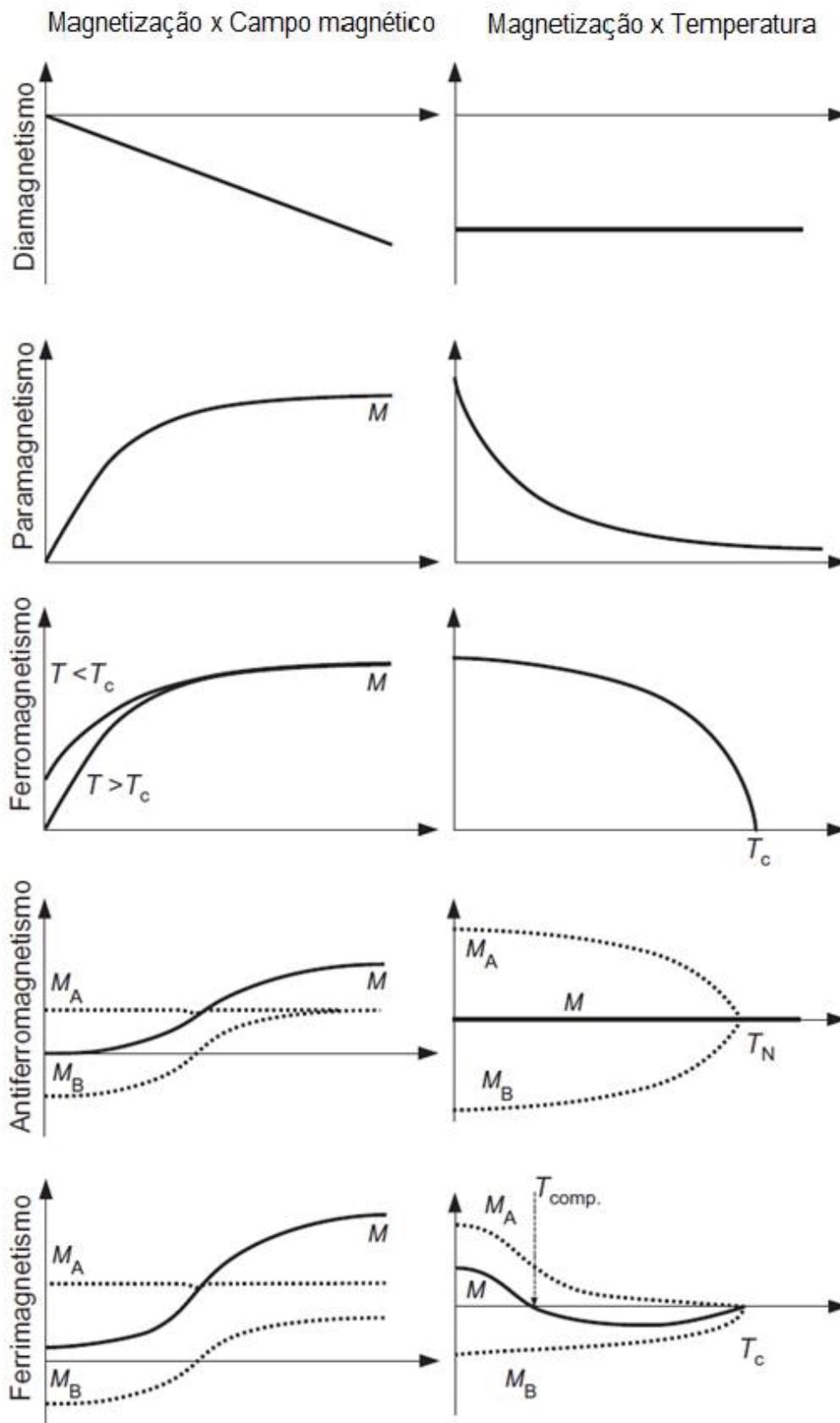
Onde \vec{B} é a indução magnética e \vec{M} a magnetização.⁹

A magnetização de materiais diamagnéticos e paramagnéticos em função de um campo externo aplicado \vec{H} e em função da temperatura é mostrada na Figura 4.¹⁰

^a Temperatura de Curie (T_C) – temperatura acima da qual a magnetização espontânea some. Separa a fase desordenada paramagnética a $T > T_C$ da fase ferromagnética ordenada a $T < T_C$.⁸

^b Temperatura de Néel (T_N) - temperatura acima da qual desaparece o efeito antiferromagnético dos materiais passando a se comportar como materiais paramagnéticos.⁸

Figura 4. Curvas de magnetização (M), com M_A e M_B sendo sub-redes magnéticas, em função do campo magnético externo aplicado (\vec{H}) e da temperatura para materiais para-, dia-, ferro-, ferri- e antiferromagnéticos.



A magnetização é não cooperativa quando regida apenas pelo comportamento magnético dos momentos magnéticos individuais, ou seja, não há interação entre eles. Por outro lado, a ordenação cooperativa depende das interações entre os numerosos momentos magnéticos, além disto, se removermos imaginariamente um momento magnético do volume, ele não será mais capaz de descrever o comportamento magnético do conjunto. A seguir serão descritos os comportamentos magnéticos observados nas curvas de magnetização da Figura 4:¹⁰

- I. **Diamagnetismo** - É intrínseco a todos os materiais. De um modo geral, quando os elétrons estão sob um campo magnético externo aplicado, a precessão em torno do núcleo muda a frequência para promover um campo magnético extra e blindar o externo. A magnetização é, então, linear e negativa em função do campo magnético. Este comportamento não depende (em uma primeira aproximação), da temperatura e, depois, a magnetização e suscetibilidade em função da temperatura assumem um comportamento constante.
- II. **Paramagnetismo** - Esta ordenação origina-se da polarização dos momentos magnéticos devido à ação do um campo magnético. Consideremos um conjunto de momentos magnéticos a uma determinada temperatura. Sem campo magnético aplicado, há momentos magnéticos apontando para todas as direções e, então, a magnetização é zero. A aplicação do campo magnético promove uma orientação relativa dos momentos magnéticos, aumentando o valor da magnetização. Em valores (bastante) altos de campo magnético, todos os momentos magnéticos são paralelos entre si, e a magnetização atinge seu máximo valor (saturação: \vec{M}_s).
- III. **Ferromagnetismo** - Este tipo de ordenação magnética pertence à sistemas cooperativos. Um momento magnético depende dos vizinhos para então criar o ordenamento (é uma interação de longo alcance). Como mencionado anteriormente, se removermos imaginariamente um momento magnético do sistema, este não será mais magnético como o volume, já que seria necessária a presença dos vizinhos. Dois parâmetros caracterizam o ordenamento ferromagnético. (1) A temperatura crítica T_c , acima da qual o sistema se comporta como um sistema paramagnético, isto é, magnetização zero para campo magnético aplicado zero. Abaixo de T_c o sistema pode ter magnetizações espontâneas, ou seja, magnetização finita mesmo para um campo aplicado zero. Em uma primeira aproximação, T_c é uma medida de quão forte é a interação entre momentos magnéticos. (2) O valor de saturação da magnetização \vec{M}_s , analogamente ao caso paramagnético, ou seja, mede a soma aritmética de todos os momentos. Espera-se então que a magnetização em função da curva de temperatura tenha um valor finito de magnetização que diminui aumentando-se a temperatura, até um valor

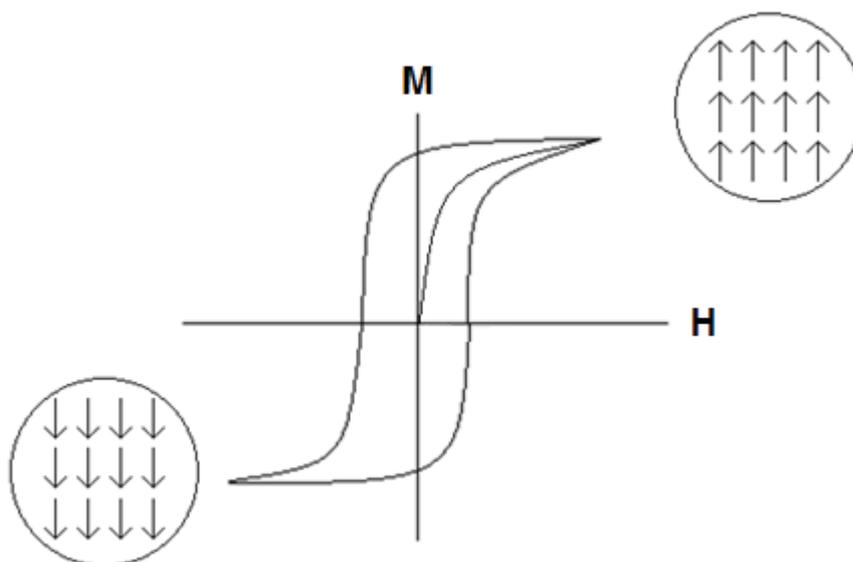
crítico T_c , acima do qual não há mais magnetização espontânea. Sobre a magnetização em função do campo magnético, existem duas situações: a primeira é para temperaturas acima de T_c . Para este caso, como mencionado, o sistema se comporta como uma espécie paramagnética e, então, gera uma curva semelhante ao caso paramagnético. Para temperaturas abaixo de T_c , há magnetização espontânea; isso significa que a magnetização não parte da origem do sistema, mas de um valor finito de magnetização.

- IV. **Antiferromagnetismo:** Este tipo de ordenamento cooperativo é entendido considerando-se duas sub-redes magnéticas: M_A e M_B , de mesma magnitude. Cada um é ferromagnético e se comporta (aproximadamente) como a descrição mencionada acima. A diferença é que a sub-rede M_A é orientada em oposição à sub-rede M_B , em outras palavras: $M_A = -M_B$. A temperatura abaixo da qual essas sub-redes são ordenadas espontaneamente é a T_N . Esta ordenação não é uma simples adição de duas sub-redes ferromagnéticas alinhadas de forma antiparalela, existe uma interação entre as duas, tornando este sistema um pouco mais complexo. No que diz respeito ao comportamento da magnetização em função do campo magnético, a $T \ll T_N$, uma sub-rede (digamos, M_A) é alinhada com o campo magnético externo e não muda aumentando-se o campo. A outra sub-rede (M_B) se opõe à campo e, em seguida, será invertido devido ao aumento do campo. A magnetização total é uma soma das sub-redes ($\vec{M} = M_A + M_B$). O comportamento da magnetização em função da temperatura é construído de forma semelhante como antes: duas sub-redes trabalhando em oposição. Quando não há aplicação de campo magnético externo, cada sub-rede tem uma dependência ferromagnética com a temperatura e a magnetização total é então zero.
- V. **Ferrimagnetismo:** Este ordenamento cooperativo é bastante semelhante ao anterior, porém, para o presente caso, essas duas sub-redes têm valores diferentes de momento (ou seja, $M_A \neq M_B$), ainda em oposição. O comportamento da magnetização como uma função do campo magnético (para valores baixos de temperatura) é a mesma de antes, no entanto, devido à diferença nos valores do momento magnético de cada sub-rede, não é zero no campo magnético zero. As magnetizações em função da temperatura, uma vez que essas duas sub-redes são diferentes, podem cruzar-se para um determinado valor de temperatura T_{comp} , e então promover uma compensação, onde a magnetização total é zero. O sistema perde o ordenamento espontâneo acima de T_c , analogamente ao caso ferromagnético.¹⁰

Uma das características importantes dos magnetos é a presença de histerese. Com a aplicação de campos altos o material ferromagnético sofre uma saturação magnética,

chamada de magnetização de saturação (M_s), que corresponde ao alinhamento dos spins na direção do campo aplicado. Ao se remover o campo, o material continua magnetizado, ou seja, os spins não perdem totalmente seu alinhamento. Quando é aplicado um campo em sentido oposto, a magnetização diminui chegando a zero e indo até a magnetização de saturação no sentido do campo, gerando uma curva chamada de curva de histerese (Figura 5). Esta propriedade se mantém abaixo da temperatura de Curie, ou seja, temperatura abaixo da qual se observa o comportamento ferro ou ferrimagnético.^{6, 8}

Figura 5. Curva de histerese para materiais ferromagnéticos gerada através da magnetização em função do campo magnético externo aplicado (\vec{H}).



Fonte: Teixeira et al. (2017).¹¹

O cálculo da magnetização de saturação pode ser realizado utilizando-se a Equação 2

$$M_s = N g S \beta \quad \text{Equação 2}$$

Onde N é a constante de Avogadro, g é o fator giromagnético, S o momento angular de spin da espécie considerada e β o magnéton de Bohr.⁸

A intensidade da magnetização \vec{M} diminui ligeiramente para as substâncias diamagnéticas e aumenta para substâncias paramagnéticas. Nos dois casos, a inclinação da linha reta dá a suscetibilidade magnética.¹¹ A suscetibilidade magnética é, portanto, a resposta magnética de um material submetido a um campo magnético.¹²

Pode-se obter a suscetibilidade magnética molar (χ_M) ao se dividir a Equação 1 por \vec{H}

$$\frac{\vec{B}}{\vec{H}} = 1 + 4\pi \frac{\vec{M}}{\vec{H}} = 1 + 4\pi\chi_v \quad \text{Equação 3}$$

Onde \vec{M}/\vec{H} é substituído pelo símbolo χ_v denominado suscetibilidade magnética por unidade de volume. A suscetibilidade volumétrica se relaciona com a magnetização por

$$\frac{\vec{M}}{\vec{H}} = \chi_v \quad (\text{adimensional}) \quad \text{Equação 4}$$

A permeabilidade do meio é representada por \vec{B}/\vec{H} e é a contraparte magnética da constante dielétrica. Ao se dividir χ_v pela densidade (d), se obtêm a suscetibilidade por grama χ_g

$$\frac{\chi_v}{d} = \chi_g \quad (\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}) \quad \text{Equação 5}$$

Ao se multiplicar χ_g pela massa molar (M) obtêm-se a suscetibilidade magnética molar χ_M

$$\chi_g M = \chi_M \quad (\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}) \quad \text{Equação 6}$$

As unidades no magnetismo podem ser apresentadas nos sistemas SI ou CGS, a Tabela 1 mostra grandezas magnéticas, suas unidades e a relação entre os dois sistemas.¹⁰

Tabela 1. Grandezas magnéticas, suas unidades e a relação de conversão entre os sistemas CGS e SI, sendo: [CGS] = (fator de conversão) x [SI].

Grandeza	Símbolo	CGS	Conversão	SI	obs
Indução magnética	B	G	10^{-4}	T	*
Campo magnético	H	Oe	$10^3/4\pi$	A/m	**
Momento magnético	μ	erg/G (\equiv emu)	10^{-3}	Am ²	
Suscetibilidade magnética por volume	χ_v	adimensional	4π	adimensional	
Suscetibilidade magnética por grama	χ_g	emu/gOe	$4\pi 10^{-3}$	m ³ /kg	

* G: Gauss, T: Tesla.

**Oe: Oersted, A/m: Ampere por metro.

Fonte: Adaptado de Reis (2013).¹⁰

O valor da suscetibilidade magnética molar (χ_M) é negativa se a substância for diamagnética e positivo se a substância for paramagnética. Em um cristal ordenado, a suscetibilidade pode ser anisotrópica, ou seja, representada por um tensor com vários componentes. Os tipos de comportamentos e suas relações com χ_M estão descritos na Tabela 2.¹²

Tabela 2. Tipos principais de comportamento magnético.

Tipo de fenômeno	Sinal de χ_M	Magnitude de χ_M à temperatura ambiente ($10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)	Dependência de χ com a intensidade do campo	Origem
Diamagnetismo	Negativo	-1 a -100	Independente	Correntes eletrônicas induzidas pelo campo magnético externo (elétrons emparelhados)
Paramagnetismo	Positivo	1 a 1000	Independente	Interação dos momentos magnéticos (orbital ou de spin) de elétrons desemparelhados com o campo aplicado
Ferromagnetismo	Positivo	100 a 10.000	Dependente	Alinhamento de spins (a partir de interações de momentos magnéticos em átomos ou domínios adjacentes) $\uparrow\uparrow$
Antiferromagnetismo	Positivo	1 a 1000	Dependente	Pareamento de spins (a partir de interações de momentos magnéticos em átomos adjacentes) $\uparrow\downarrow$

Fonte: Adaptado de Drago (1997).¹²

A suscetibilidade magnética (χ) é a soma algébrica das contribuições de suscetibilidade paramagnética (χ_{para}) e diamagnética (χ_{diam}):¹³

$$\chi = \chi_{para} + \chi_{diam} \quad \text{Equação 7}$$

A suscetibilidade diamagnética é independente da temperatura e pode ser calculada através de valores tabelados. A dependência linear da temperatura pelo inverso da suscetibilidade foi notada experimentalmente por Pierre Curie e mais tarde foi derivada

teoricamente por Langevin. A Equação 8 é de fato conhecida como lei de Curie e descreve a suscetibilidade de todos os sistemas no limite clássico (alta temperatura).^{13,1}

$$\chi_{para} = \frac{C}{T} \quad \text{Equação 8}$$

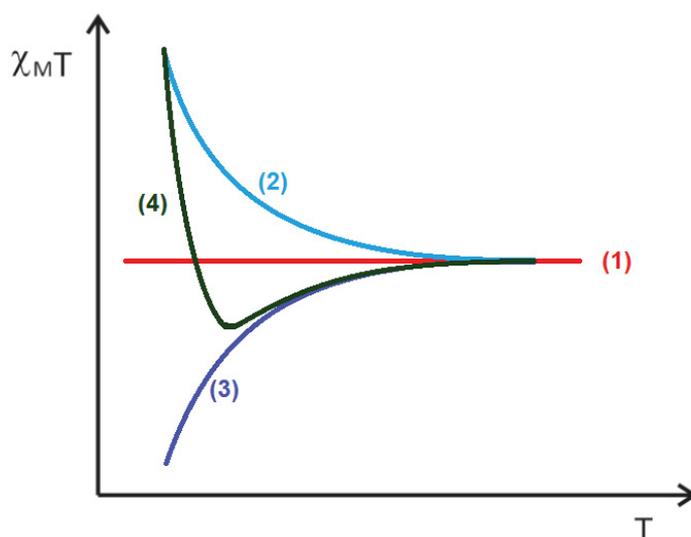
Onde T é a temperatura em Kelvin e C a constante de Curie. Esta pode ser calculada utilizando a Equação 9:

$$C = \frac{Ng^2\beta^2S(S+1)}{3k_B} \quad \text{Equação 9}$$

Onde N é a quantidade de matéria, g é o fator de Landé, β é o magnéton de Bohr, S é o número quântico de momento angular de spin resultante e k_B é a constante de Boltzmann. Observa-se na equação que em T = 0 K esses ímãs elementares estarão todos alinhados paralelamente a um campo aplicado e, em T finito, a agitação causada pela temperatura reduzirá o número médio de momentos alinhados.^{13,1}

Portanto a altas temperaturas podemos observar que a relação $\chi T = C$ deverá dar origem a uma reta no gráfico $\chi_{MT} \times T$, obedecendo a lei de Curie, porém com o abaixamento da temperatura podemos observar um desvio da lei de Curie indicando a existência de interações ferromagnéticas, antiferromagnéticas e ferrimagnéticas como é mostrado na Figura 6.¹³

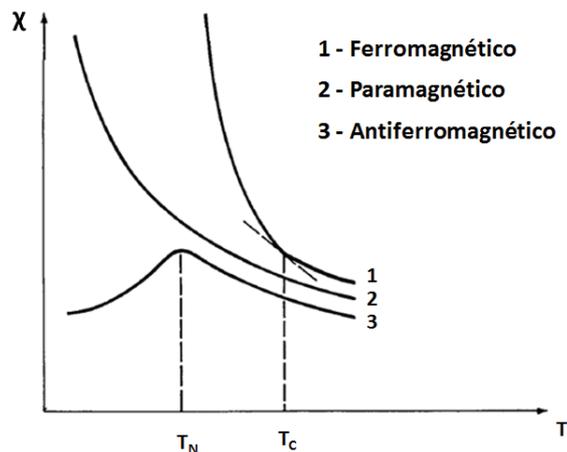
Figura 6. Curvas do produto χ_{MT} em função da temperatura para materiais de comportamento (1) paramagnético, (2) ferromagnético, (3) antiferromagnético e (4) ferrimagnético.



Fonte: Kahn (1993).¹³

O comportamento da suscetibilidade como uma função de temperatura também é uma maneira de se estudar o comportamento magnético de um material e é ilustrado na Figura 7, onde pode-se observar características diferentes para as substâncias ferromagnéticas, paramagnéticas e antiferromagnéticas.

Figura 7. Comportamento da suscetibilidade magnética para materiais ferromagnético, paramagnético e antiferromagnético em função da temperatura.



Fonte: Drago (1997).¹²

A temperatura na qual se tem um pico no gráfico da curva de comportamento antiferromagnético é referido como a temperatura Néel e a temperatura na qual ocorre a quebra no gráfico do comportamento ferromagnético é chamada de temperatura de Curie. Muitos compostos que, no estado sólido, exibem comportamento paramagnético próximo da temperatura ambiente, exibem leve comportamento ferromagnético ou antiferromagnético abaixo temperatura do hélio líquido (4,2 K).¹²

Devido o entendimento dos fenômenos magnéticos novos materiais magnéticos possibilitaram o desenvolvimento de novas tecnologias que englobam desde sistemas de geração, distribuição e conversão de energia até técnicas e materiais para medicina e engenharia biomédica.¹⁴ O desenvolvimento de novos materiais é um dos objetivos do magnetismo molecular, onde magnetos moleculares são originados de sínteses utilizando ligantes orgânicos.¹⁵ A síntese e o design de complexos simples contendo centros metálicos paramagnéticos capazes de se auto montar através de interações metal-ligante são um grande desafio na química supramolecular e no magnetismo molecular.¹⁶

1.2 MAGNETOS MOLECULARES

Sistemas moleculares com propriedades magnéticas são estudados pelo Magnetismo Molecular (MM). O magnetismo é uma propriedade tradicionalmente associada às redes metálicas e iônicas, e ímãs são, geralmente, correlacionados a metais (Fe, Co, Ni, Gd), ligas (SmCo_5 , $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), ou óxidos, como magnetita (Fe_3O_4). Isso não

significa que moléculas magnéticas não existam como, por exemplo, o O₂. O oxigênio é uma molécula paramagnética e, para funcionar como um ímã, precisa que seja aplicado um campo magnético externo a baixa temperatura. O magnetismo molecular estuda uma nova classe de ímãs baseados em moléculas orgânicas puras ou contendo íons metálicos coordenados a elas. Para se obter este novo tipo de ímã podem ser utilizados diferentes técnicas a depender do magneto molecular que se pretende obter. Se o objetivo for obter ímãs de íon único (SIM), utilizar uma molécula mononuclear provavelmente será a melhor escolha; se, por outro lado, a busca for por ímãs de cadeia única (SCM) e ímãs moleculares únicos (SMM), então será importante projetar sistemas que contenham grupos que possam formar estruturas estendidas, sendo estes muitas vezes obtidos através da química supramolecular.¹⁷

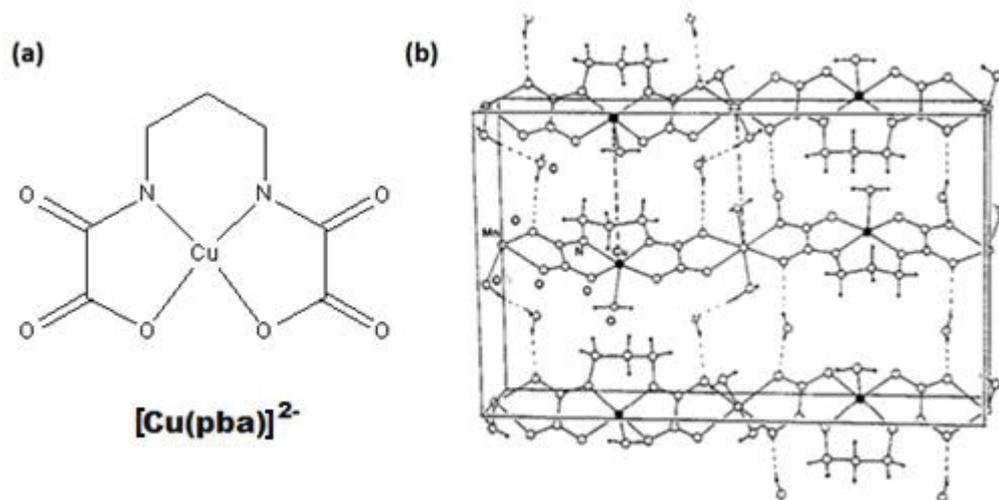
A Química Supramolecular está relacionada a entidades organizadas de alta complexidade que são resultantes da associação de duas ou mais espécies químicas, podendo ser moléculas ou íons, unidas por ligações metal-ligante ou interações intermoleculares não-covalentes, como interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio e forças de van der Waals.¹⁸

Ao se preparar sistemas supramoleculares busca-se alguma funcionalidade ou propósito, sendo assim, através da química metalossupramolecular pode-se sintetizar sistemas com aplicações em áreas como eletroquímica, fotofísica, catálise e magnetismo. Espécies polimetálicas podem exibir propriedades magnéticas únicas resultantes da topologia de montagem dos íons metálicos paramagnéticos e pelos ligantes em ponte, como acontece com os oxocarbonos.¹⁹⁻²⁰ Compostos de coordenação polinucleares de íons metálicos da primeira linha de metais de transição têm sido ativamente investigados para a concepção e síntese de moléculas de alto spin.²¹ O design do ligante é um ponto chave durante a auto-montagem, processo de organização dos íons metálicos gerando diferentes geometrias de coordenação.²²

Os ligantes do tipo bis-oxamato também têm sido utilizados como componentes estruturais em precursores de magnetos moleculares, pois fornecem acoplamento eficiente entre os momentos magnéticos dos íons de metais de transição. Estes complexos são utilizados como bloco de construção (Figura 8a) de magnetos moleculares por apresentarem grupos carbonila externos que são capazes de coordenarem-se a outros centros metálicos e atuarem como pontes transportadoras de momento magnético.²³ O primeiro exemplo de magneto molecular obtido a partir desta estratégia foi o sistema unidimensional MnCu(pba)(H₂O)₃·2H₂O [pba = 1,3-propilenobis(oxamato)] (Figura 8b) que utilizou o complexo [Cu(pba)]²⁻ como bloco construtor com posterior adição de íons Mn²⁺

para formação de sistema estendido bimetálico. Este sistema apresentou temperatura de Curie, de 4,6 K.²⁴

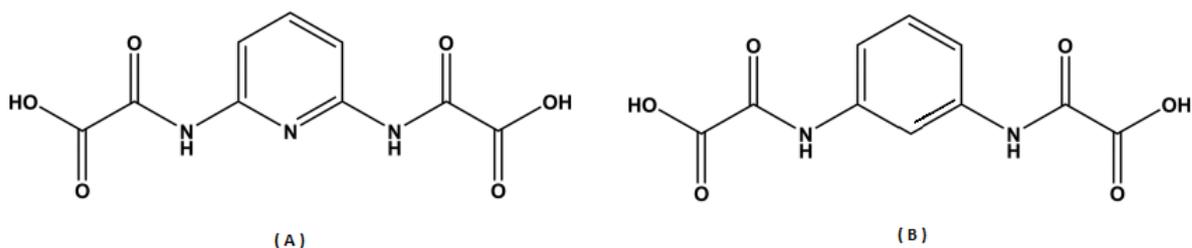
Figura 8. Imagem com as estruturas (a) do bloco construtor $\text{Cu}(\text{pba})^{2-}$ e (b) cristalina do composto $\text{MnCu}(\text{pba})(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



Fonte: Pei e Kahn (1983).²⁴

Os ligantes *meta*-fenilenobis(oxamato) (mpba^{4-}) e *meta*-piridilbis(oxamato) (mpyba^{4-}) pertencem à família dos oxocarbonos, possuindo importância na química de coordenação por sua capacidade de complexação com variados íons de metais de transição.²⁵ Na Figura 9 são apresentados os ácidos destes ligantes.

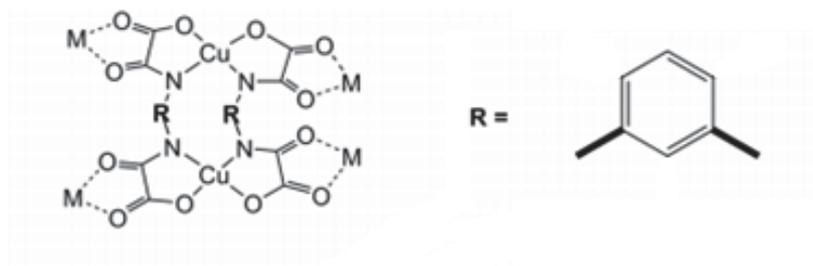
Figura 9. (A) Ácido *meta*-piridilbis(oxâmico) (H_4mpyba) e (B) ácido *meta*-fenilenobis(oxâmico) (H_4mpba).



Fonte: A autora (2022).

Sistemas heteronucleares com os ligantes aromáticos oxâmicos *N*-substituídos são obtidos por estratégias sintéticas que consistem no uso de complexos estáveis dinucleares (como como metaloligantes) frente a diferentes íons metálicos (M), como representado na Figura 10.²³ Nesta estratégia, parte-se do ligante na sua forma totalmente desprotonada (mbpa^{4-}) para obtenção do bloco construtor $[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2]^{4-}$ que posteriormente é colocado frente a diferentes íons metálicos (M) para construção de sistemas mais complexos.

Figura 10. Representação de sistemas heteronucleares formados a partir do precursor dinuclear $[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2]^{4-}$.

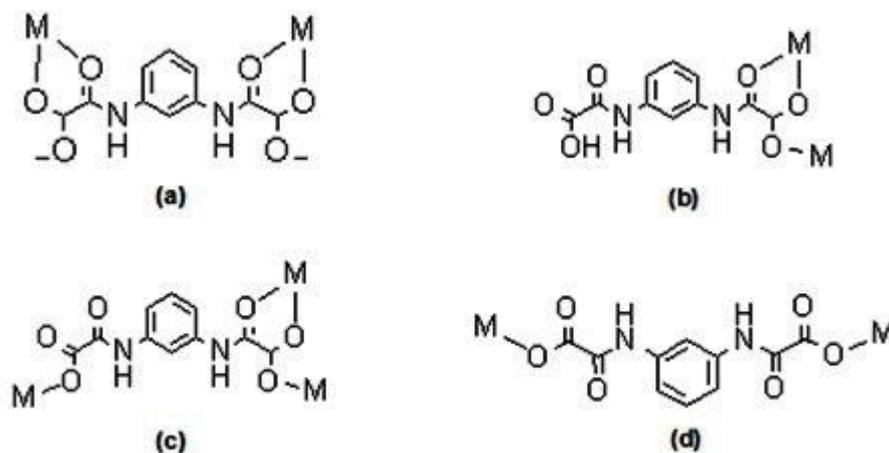


Fonte: Oliveira (2009).²³

Além do modo de coordenação tetraquis(bidentado) que o bloco construtor $[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2]^{4-}$ geralmente apresenta, uma variedade ainda maior de modos de coordenação (bis-bidentado, bis-monodentado e bidentado/monodentado) pode ser adotada se trabalharmos com as espécies parcialmente protonadas do seu ligante: $\text{H}_2\text{mpba}^{2-}$ (Figura 11).²⁶ Estas possibilidades aumentam muito a versatilidade destes ligantes

Figura 11. Possibilidades de modos de coordenação exibidos por ligantes meta-fenilenobis(oxamato) parcialmente desprotonados frente a um íon metálico M^{2+} :

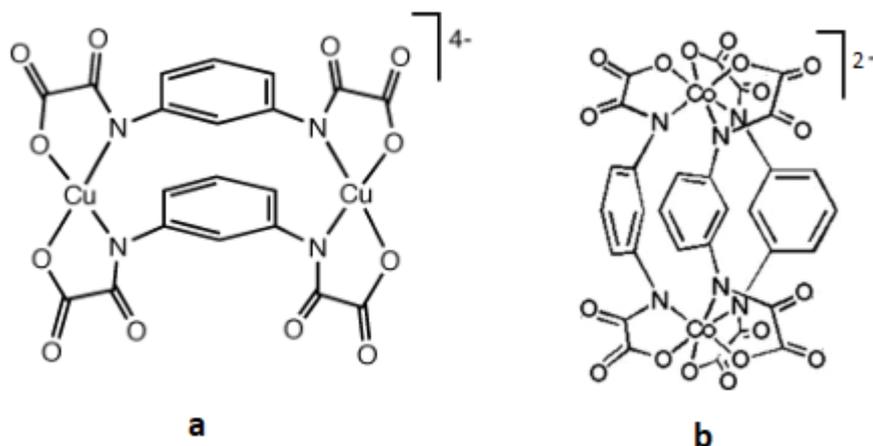
(a) $\text{H}_2\text{mpba}^{2-}$ -bis-bidentado; (b) H_3mpba^- -bidentado/monodentado; (c) $\text{H}_2\text{mpba}^{2-}$ bidentado/bis(monodentado) (d) $\text{H}_2\text{mpba}^{2-}$ bis(monodentado).



Fonte: A autora (2022).

Trabalhos de Pardo et al. (2004 e 2008) mostram a síntese de blocos construtores contendo o ligante mpba e os íons metálicos de Cu (Figura 12 a), Co e Mn (Figura 12 b).^{20,27}

Figura 12. Representação de precursores dinucleares $[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2]^{4-}$ (a) e $[\text{Co}_2(\text{mpba})_3]^{2-}$ (b).

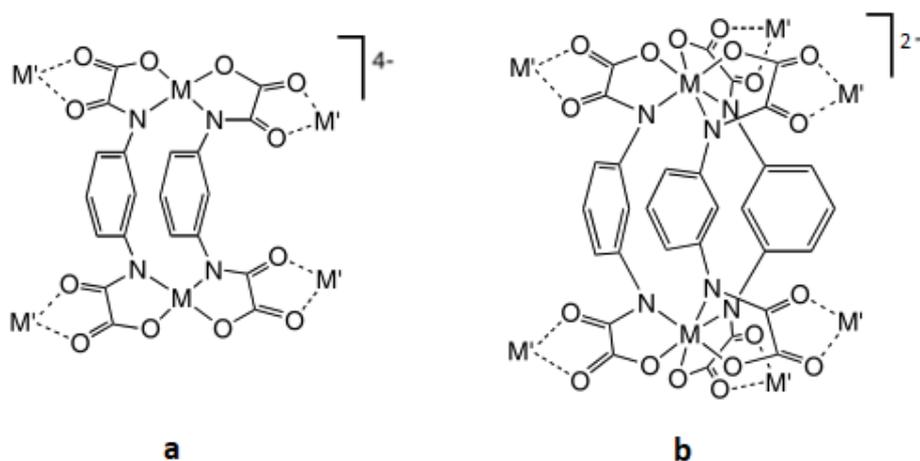


Fonte: Pardo et al. (2004 e 2008).^{20,27}

A caracterização magnética do complexo dinuclear de cobre (Figura 12.a) mostrou um acoplamento moderadamente ferromagnético entre os centros metálicos. Já o complexo de dicobalto(II) (Figura 12.b) mostrou íons de Co(II) altamente anisotrópico e acoplados ferromagneticamente. As unidades diméricas se organizaram tridimensionalmente por meio de íons univalentes de lítio(I) ou divalentes de manganês(II).^{20,27}

Cangussu et al. (2008) também realizou trabalhos que envolvem a síntese de blocos construtores contendo o ligante mpba e os íons metálicos $M = \text{Co}$ e Ni (Figura 13) e os precursores presentes na Figura 13 tiveram comportamento típico de cadeia ferrimagnética unidimensional (1D).¹⁴

Figura 13. Representação de precursores dinucleares $[\text{M}_2(\text{mpba})_2]^{4-}$ (a) e $[\text{M}_2(\text{mpba})_3]^{2-}$ (b) onde $M = \text{Co}$ e Ni .



Fonte: Congussu et al. (2008).¹⁴

Pode-se observar que os blocos construtores representados nas Figuras 12 e 13 a coordenação do ligante mpyba ocorre de maneira bis-bidentada através do nitrogênio da amida e do oxigênio do éster.

Vários fatores secundários como interações intermoleculares (ligação de hidrogênio, empilhamento $\pi - \pi$ e interações de London) e condições experimentais (temperatura, pH e solventes) podem atuar como forças motrizes da automontagem alterando também os modos de coordenação.²⁶⁻²⁸

Há poucas referências acerca de trabalhos envolvendo o ligante mpyba. Na literatura é possível encontrar dois trabalhos de Tamires S. Fernandes e colaboradores em que seis complexos de fórmula $(\text{Me}_4\text{N})_4[\text{Cu}_2(\text{mpyba})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1), $(\text{Me}_4\text{N})_4[\text{K}_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{mpyba})_4(\text{H}_2\text{O})_{6,8}] \cdot 1,6\text{H}_2\text{O}$ (2), $[\text{Na}_6\text{Cu}_2(\text{mpyba})_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (3), $\text{Ca}_2\text{Cu}_3(\text{mpyba})_2(2\text{-apyma})(\text{H}_2\text{O})_7 \cdot 8,3\text{H}_2\text{O}$ (4), $[\text{Sr}_2\text{Cu}_3(\text{mpyba})_2(2\text{-apyma})(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 11,6\text{H}_2\text{O}$ (5) e $[\text{Sr}_{4,5}\text{Cu}_4(\text{mpyba})_4(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_{20}] \cdot 8,5\text{H}_2\text{O}$ (6) foram obtidos. Sendo 2-apyma = 2-(6 aminopiridinil)oxamato, ox = oxalato e Me_4N^+ = cátion tetrametilamônio. As imagens contendo as estruturas estão representadas no Anexo II.²⁶⁻²⁹

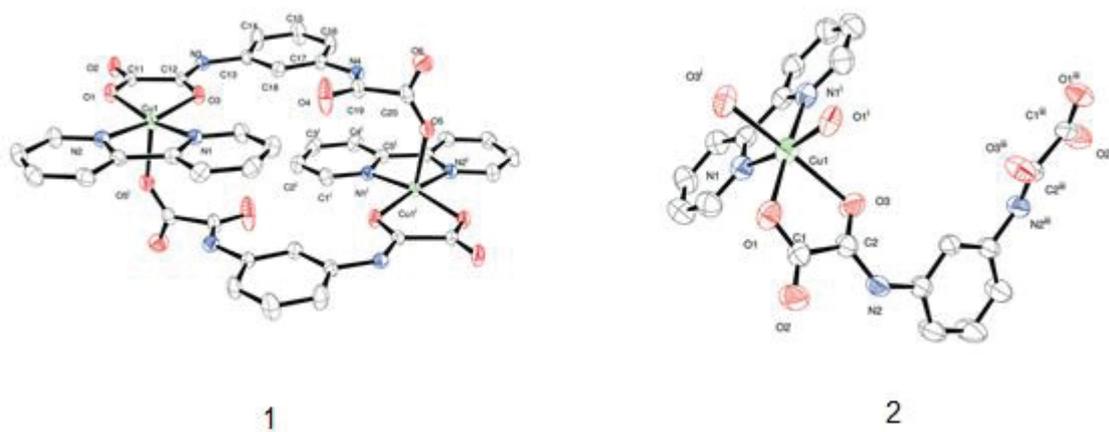
Todos os compostos sintetizados pelo grupo têm como base a unidade aniônica $[\text{Cu}_2(\text{mpyba})_2]^{4-}$ em que o ligante se encontra completamente desprotonado (mpyba^{4-}) e coordena-se aos íons cobre (II) pelos átomos de nitrogênio e oxigênio (ver Figura 9A). Em 1, a unidade tetraaniônica $[\text{Cu}_2(\text{mpyba})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$ é contrabalaneada por cátions de tetrametilamônio. Em 2, uma nano gaiola decanuclear heterotrimetalica é formada pela junção de duas destas unidades - $[\text{Cu}_2(\text{mpyba})_2]^{4-}$ - com cátions de potássio(I) e sódio(I) que se coordenam aos oxigênios do carboxilato do oxamato. Já no composto 3, cloretos coordenam-se na posição apical dos íons cobre da unidade aniônica e íons sódio e potássio conectam estas unidades formando um sistema polimérico bidimensional. Estas camadas heterobimetálicas de fórmula $[\text{Na}_6\text{Cu}_2(\text{mpyba})_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_8]$ e moléculas de água de cristalização são interligadas por ligações de hidrogênio levando a uma rede tridimensional supramolecular. A investigação das propriedades magnéticas de 1-3 na faixa de temperatura 1,9-300 K mostrou a ocorrência de interações ferromagnéticas entre os íons cobre(II) do metalociclofano com $J = +6,85$ (1), $+7,40$ (2) e $+7,90 \text{ cm}^{-1}$ (3).²⁶

No segundo trabalho do grupo – compostos 4-6 – foram obtidos 3 polímeros de coordenação pela reação entre o bloco construtor $[\text{Cu}_2(\text{mpyba})_2]^{4-}$ e metais alcalinos terrosos. Neste trabalho, observou-se a decomposição parcial do ligante mpyba para formar os ligantes 2-apyma e oxalato, que estão presentes nas estruturas. Os complexos 4 e 5 são compostos isoestruturais em que as unidades bimetalicas são interligadas através de íons de estrôncio (II) e cálcio (II) para formar redes bidimensionais neutras. A principal diferença entre suas estruturas, além do número de moléculas de água, reside na

natureza do cátion alcalino-terroso coordenado aos fragmentos de oxamato, Sr(II) e Ca(II), que exibem número de coordenação oito e sete, respectivamente. As interações π - π e uma extensa rede de ligações de hidrogênio em 4 e 5 levam a estruturas tridimensionais supramoleculares. A investigação das propriedades magnéticas de 4–6 na faixa de temperatura de 1,9–300 K mostrou a ocorrência de um comportamento antiferromagnético para 4 e 5 ($J = -9,71$ (4) e $-10,81 \text{ cm}^{-1}$ (5)) e um acoplamento ferromagnético dentro da unidade do metalaciclofano dicobre(II) de 6 ($J = +1,86 \text{ cm}^{-1}$).²⁹

Um exemplo que ilustra o papel do solvente na definição da arquitetura do sistema é mostrado na Figura 14. Neste trabalho, a utilização de água como solvente levou a obtenção de um composto dinuclear $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{mpba})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Figura 14.1) enquanto que a utilização de DMSO como solvente levou a formação de cadeia neutra $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{mpba})] \cdot \text{DMSO}$ (Figura 14.2) em que bipy = 2,2'-bipiridina e DMSO = dimetilsulfóxido. Os autores atribuem esta diferença as interações intermoleculares.³⁰

Figura 14. Representação das estruturas contendo o ligante H_2mpba obtidas em diferentes solventes: esquerda: $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{mpba})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, obtido em água e direita: $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{mpba})] \cdot \text{DMSO}$, obtido em DMSO.



Fonte: Martins (2008).³⁰

Na estrutura (1) da Figura 14 há a existência de extensa rede de ligações hidrogênio envolvendo as moléculas de água de cristalização, o grupo N-H da amida e três dos quatro átomos de oxigênio carboxilato, além de interações π - π fracas entre os anéis de benzeno da piridina, dando origem a uma estrutura bidimensional supramolecular que se estende no plano. A estrutura cristalina (2) possui cadeias conectadas por pontes de hidrogênio envolvendo a amida N-H do ligante $\text{H}_2\text{mpba}^{2-}$ e a molécula DMSO, originando outra estrutura supramolecular bidimensional que se estende no plano.³⁰

1.3 INTERAÇÕES INTERMOLECULARES

As diferentes estruturas mostradas na Figura 14 mostram a importância das interações intermoleculares na montagem dos sistemas supramoleculares, pois são fortemente influenciadas por elas, justificando uma melhor análise das mesmas.

1.3.1 Ligação de Hidrogênio

Podem ser entendidas como ligações de hidrogênio interações do tipo $X-H\cdots A$ formadas por grupos fortemente polares $X^{\delta-}-H^{\delta+}$ de um lado e átomos $A^{\delta-}$ do outro lado ($X = O, N, \text{ halogênio}; A = O, N, S, \text{ haletos, etc.}$). Originadas intramolecularmente ou intermolecularmente, as interações deste tipo são direcionais e dependem da distância e do ângulo de $X-H\cdots A$. A Tabela 3 de Jeffrey classifica estas interações como fortes, moderadas ou fracas.³¹

Tabela 3. Classificação das ligações de hidrogênio de Jeffrey quanto a força.

	FORTE	MODERADA	FRACA
TIPO DE INTERAÇÃO	Fortemente covalente	Predominantemente eletrostática	Eletrostática
Distância de Ligação	$X-H \approx H\cdots A$	$X-H < H\cdots A$	$X-H \ll H\cdots A$
Distância $H\cdots A$ (pm)	120 – 150	150 – 220	> 220
Distância $X\cdots A$ (pm)	220 – 250	250 – 320	> 320
Ângulo de Ligação (°)	170 - 180	> 130	> 90
Energia de Ligação (kJ mol⁻¹)	62,8 – 167,4	16,7-62,8	< 16,7

Fonte: Adaptado de Steiner (2002).³¹

1.3.2 Interações eletrostáticas

Interações eletrostáticas são não direcionais e as mais fortes entre as interações físicas, se igualando ou sendo de maior magnitude que as ligações covalentes. Podem ser de origem atrativa ou repulsiva e em distâncias muito maiores que as ligações covalentes, diferente de outras interações de curto alcance, que são sempre atrativas. Além disto são sensíveis ao pH da solução devido a possibilidade de protonação ou desprotonação de grupos funcionais.³²

1.3.3 Interação π - π

São interações atrativas não covalentes que ocorrem entre anéis aromáticos. O empilhamento é ligeiramente direcional porque os anéis aromáticos interagem preferencialmente na conformação em T ou em paralelo deslocada, dando aos anéis a capacidade de formar estruturas de empacotamento tridimensional.³²

A presença de grupos substituintes doadores no anel aumenta a carga negativa na nuvem π do anel substituído levando a uma interação eletrostática favorável com cargas positivas. Já grupos removedores de elétrons aumentarão a interação eletrostática com cargas negativas.³³

1.3.4 Superfície de Hirshfeld e *fingerprinting*

A superfície de Hirshfeld foi criada a partir da tentativa de definir o espaço ocupado por uma molécula, com o objetivo de dividir a densidade eletrônica em fragmentos moleculares. Hirshfeld definiu uma função de peso (w_a) para cada átomo em uma molécula

$$w_a(r) = \rho_a^{at}(r) / \sum_{i \in \text{molécula}} \rho_i^{at}(r) \quad \text{Equação 7}$$

Onde $\rho_a^{at}(r)$ é a densidade eletrônica esférica de um átomo na molécula e $\rho_i^{at}(r)$ é a densidade eletrônica esférica média dos elétrons de vários átomos.³⁴

Desta forma, a densidade eletrônica de um fragmento atômico pode ser definida como

$$\rho_a(r) = w_a(r) \rho^{mol}(r) \quad \text{Equação 8}$$

Onde o ρ^{mol} é a densidade eletrônica molecular. Pelo fato de as densidades eletrônicas atômicas serem pontiagudas próximas ao núcleo e decaírem exponencialmente, a função de peso para o átomo a ($w_a(r)$ na eq. 7) é uma função escalar de três dimensões, limitada pelos valores um, no núcleo, e zero a grandes distâncias do núcleo. Como o denominador da eq. 7 é a soma das médias das densidades eletrônicas atômicas, a soma de todas as funções de peso atômicos em qualquer ponto do espaço é necessariamente unitária e, portanto, a soma dos fragmentos atômicos na eq. 8 é apenas $\rho^{mol}(r)$. Isto significa que o esquema de particionamento de Hirshfeld alcança todos os espaços, porém os fragmentos atômicos são sobrepostos em vez de serem discretos.³⁴

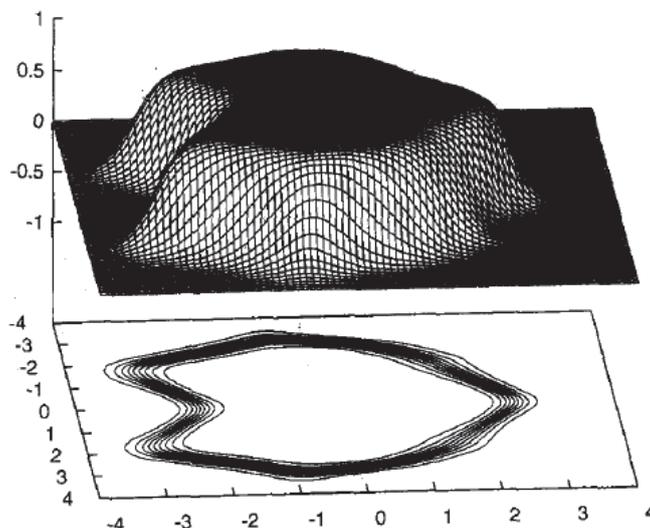
Em analogia à ideia de Hirshfeld, uma função de peso (w_A) pode ser definida para uma molécula em um cristal que divide a densidade eletrônica da molécula em fragmentos atômicos contínuos.³⁵

$$w_A(r) = \sum_{A \in \text{molécula}} \rho_A(r) / \sum_{A \in \text{cristal}} \rho_A(r) \quad \text{Equação 9}$$

$$w_A(r) = \rho_{\text{promolécula}}(r) / \rho_{\text{procrystal}}(r) \quad \text{Equação 10}$$

Onde o numerador, $\rho_{\text{promolécula}}(r)$, é um somatório de todos os átomos da molécula do cristal de interesse e o denominador $\rho_{\text{procrystal}}(r)$, é uma soma análoga sobre o cristal. A partição original $w_A(r)$ é uma função contínua com $0 < w_A(r) < 1$ que depende da densidade eletrônica atômica e da proximidade e identidade dos átomos vizinhos. A Figura 15 representa um mapa de relevo e outro de contorno da função de peso de Hirshfeld $w_a(r)$ no plano molecular da ureia. Foi demonstrada a natureza plana de $w_a(r)$ nas proximidades dos átomos na molécula (onde $w_a(r)$ é muito próximo de 1,0), e a diminuição razoavelmente acentuada com a distância da molécula.³⁵

Figura 15. Mapas de relevo e contorno da função de peso de Hirshfeld $w_a(r)$ no plano molecular da ureia.

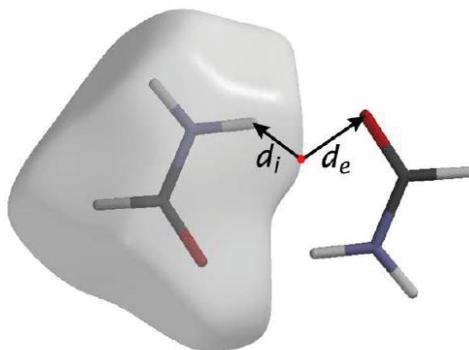


Fonte: Micknnon et al. (2007).³⁶

A superfície de Hirshfeld envolve a molécula e define o volume de espaço em que a densidade de elétrons excede a de todas as moléculas vizinhas, o que garante a máxima proximidade dos volumes de espaço das moléculas vizinhas, mas estes volumes nunca se sobrepõem por causa da natureza da função de peso.³³ Sendo assim, é gerada uma superfície 3D mapeada em d_{norm} (distância normalizada de contato), sendo d_{norm}

dependente de d_i e d_e , onde d_i representa a distância entre a superfície de Hirshfeld e os núcleos mais próximos dentro da superfície e d_e a distância entre a superfície de Hirshfeld e os núcleos mais próximos fora da superfície, relativos aos seus respectivos raios de Van der Waals (Figura 16).³⁶

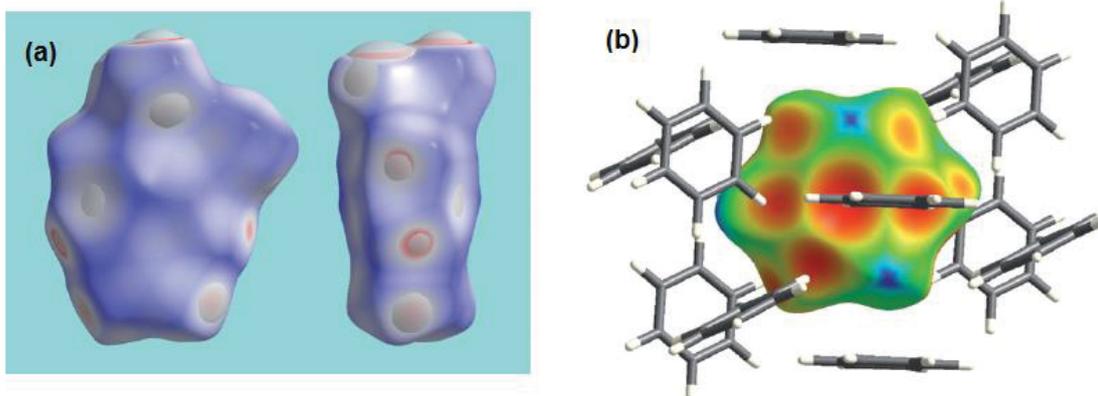
Figura 16. Representação da superfície de Hirshfeld em uma molécula de formamida em modo transparente, e as distâncias d_i e d_e são ilustradas esquematicamente para um único ponto (em vermelho).



Fonte: Spackman et al. (2002).³⁷

A superfície é exibida nas cores vermelho-branco-azul, onde o vermelho destaca os contatos mais curtos que a separação do raio de Van der Waals, o branco é usado para contatos em torno da separação do raio de Van der Waals e o azul é usado para contatos maiores que a separação do raio de Van der Waals (Figura 17.a). As cores do mapeamento podem ser relativas à d_e e são mostradas na Figura 17.b, em vermelho são destacados os contatos curtos, verde iguais ao raio de Van der Waals e azul para contatos distantes.³⁵

Figura 17. Representação da superfície de Hirshfeld em d_{norm} (a) e em d_e (b).



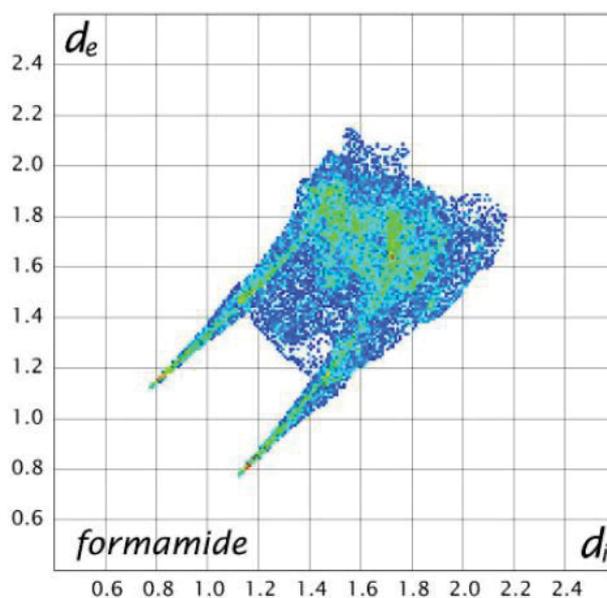
Fonte: Spackman (1997).³⁵

Em síntese, a superfície de Hirshfeld é definida pela molécula e pela proximidade das moléculas vizinhas menos distantes e, portanto, indica informações sobre interações intermoleculares.³⁴

Além da superfície de Hirshfeld é possível obter um mapa chamado Shape index que dá informações complementares onde superfícies de duas moléculas tocam uma à outra, sendo possível identificar partes com cavidades (vermelhas) ou altas (azul).³⁴

A plotagem *fingerprint* surgiu da dificuldade de se representar um formato 2D (página impressa ou imagem) das superfícies mapeadas em 3D. O resultado, que agora é uma plotagem padrão, foi a criação de uma imagem dividida em quadrados em que se combina d_i e d_e em pares, que são coloridos e em intervalos de 0,01 Å (essencialmente um pixel), resultando em um histograma 2D em função do fracionamento dos pontos da superfície naquele quadrado, indo de azul (poucos pontos) para verde e vermelho (muitos pontos). A Figura 17 acima apresenta a superfície de Hirshfeld para a molécula de formamida e a plotagem 2D do *fingerprint* é mostrado na Figura 18. Nela pode-se observar o d_e à esquerda e o d_i à direita.³⁴⁻³⁶

Figura 18. *Fingerprint* da molécula de formamida, as distâncias d_i e d_e são ilustradas em cores, sendo as menores distâncias em vermelho e as maiores em azul.



Fonte: Mckinnon et al. (2007).³⁶

As informações que podem ser obtidas da Figura 16 é que a molécula de formamida possui uma superfície com interações simetricamente distribuídas, por que os valores de d_i e d_e estão distribuídos da mesma maneira pelo *fingerprint*. O menor valor de d_i é aproximadamente igual ao menor valor de d_e , assim como o maior valor de d_i é aproximadamente igual ao maior valor de d_e . Além disso pode-se observar que eles têm incrementos proporcionais. Sendo assim, estas plotagens mostram o ambiente imediato da molécula, sendo possível realizar comparações sutis entre diferentes estruturas

cristalinas que são muito parecidas como, por exemplo, diferentes polimorfismos ou estruturas determinadas a pressões elevadas.³⁴

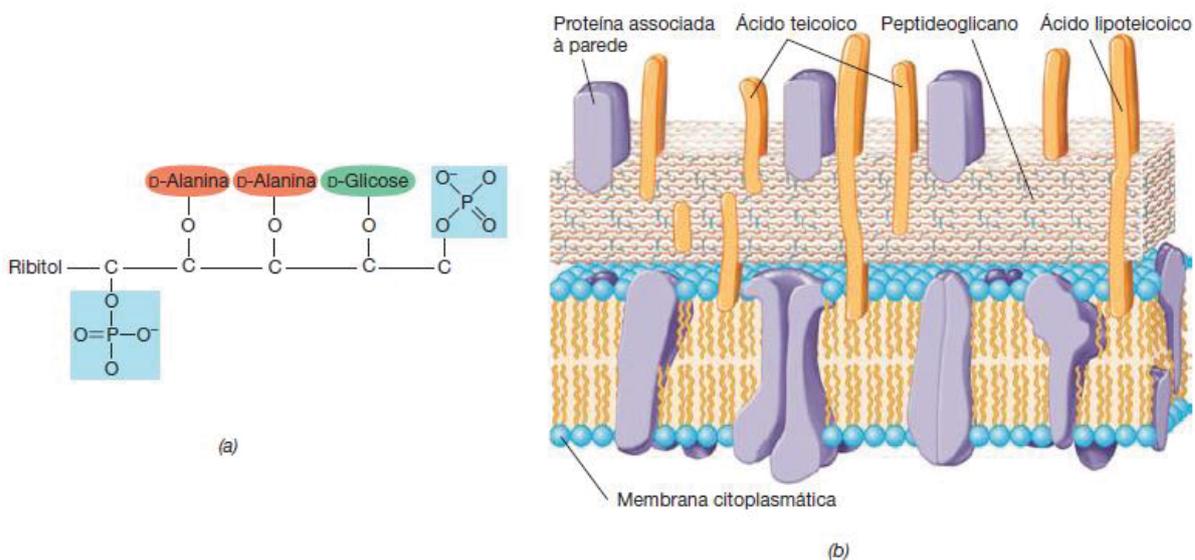
1.4 BACTÉRIAS E ANTIMICROBIANOS

Um dos objetivos da síntese de magnetos moleculares que tem tomado grande relevância científica nos últimos anos é de demonstrar sua multifuncionalidade.²⁶ Neste trabalho, além do estudo magnético, será realizada a análise da atividade antibacteriana em bactérias gram-positivas e gram-negativas. As bactérias escolhidas para estudo da atividade microbiológica são o *Staphylococcus aureus* (gram-positiva) e a *Escherichia coli* (gram-negativa), por serem bactérias bem conhecidas e estudadas.

A interação de íons metálicos com ligantes orgânicos tem mostrado melhor atividade antimicrobiana quando comparados com ligantes livres (não coordenados) o que justifica a investigação desses novos compostos e seus mecanismos de ação contra bactérias patogênicas.³⁷ Existem diversos mecanismos de ação que causam a inibição de bactérias, dentre eles, podem ser citados: inibição da formação de ligação cruzada entre cadeias de peptidoglicano, impedindo a formação correta da parede celular bacteriana; Inibição da síntese proteica bacteriana; permeabilidade da membrana bacteriana afetada por facilitarem o movimento descontrolado de íons através da membrana.^{38,39}

O peptidoglicano (Figura 19) é um polissacarídeo que compõem as paredes celulares de bactérias, sendo o principal responsável pela rigidez da estrutura. Ele é formado por dois derivados de açúcares a N-acetilglicosamina e o ácido N-acetilmurâmico, além de alguns aminoácidos, incluindo l-alanina, d-alanina, ácido d-glutâmico e l-lisina ou uma molécula estruturalmente similar, o ácido diaminopimélico.⁴⁰

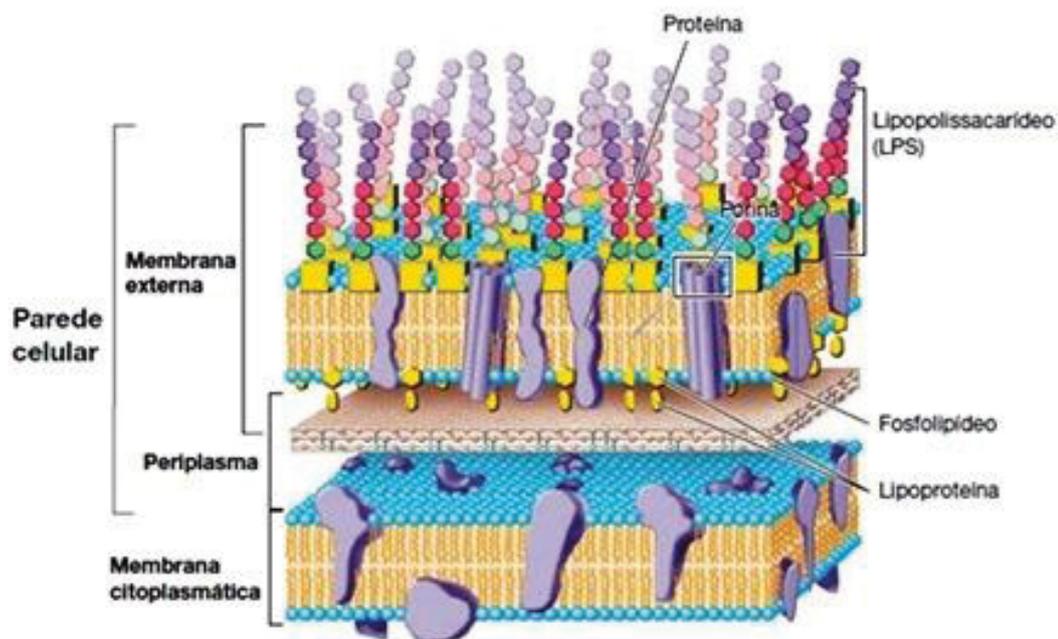
Figura 20. Representação da estrutura do ácido teicóico ribitol (a) - o ácido teicóico consiste em um polímero de unidades repetitivas de ribitol, aqui apresentado – e do diagrama resumido da parede celular bacteriana gram-positiva (b).



Fonte: Midgan (2016).⁴⁰

Já as bactérias gram-negativas possuem apenas uma pequena quantidade da parede celular total de peptidoglicano, sendo que a maior parte da parede total é composta pela membrana externa (Figura 21). A membrana externa contém polissacarídeos, de modo que os lipídeos e polissacarídeos estão ligados formando um agrupamento. Por essa razão, a membrana externa é frequentemente denominada camada lipopolissacarídica (LPS).⁴⁰

Figura 21. Diagrama resumido da parede celular bacteriana gram-negativa.



Fonte: Adaptado de Midgan (2016).⁴⁰

Bactérias gram-negativas possuem mecanismos especializados na expulsão de substâncias estranhas para fora da célula (bomba de efluxo), limitando o acesso de agentes antimicrobianos ao seu sítio ativo. Conseqüentemente, evita o acúmulo de antibióticos no interior da célula, e inibe a ação de agentes antimicrobianos. De forma análoga, as bactérias gram-positivas protegem sua membrana citoplasmática com uma parede celular espessa.⁴⁰

Alguns antimicrobianos disponíveis para uso clínico, listados pela ANVISA, e seus mecanismos de ação são listados a seguir:⁴²

- **β -Lactâmicos** - Pertencem a este grupo penicilinas, cefalosporinas, carbapenens, monobactams. O mecanismo de ação dos antimicrobianos β -lactâmicos resulta em parte da sua habilidade de interferir com a síntese do peptidoglicano (responsável pela integridade da parede bacteriana). Mas, para que isto ocorra, a molécula deve penetrar na bactéria através das porinas presentes na membrana externa da parede celular bacteriana e não podem ser destruídos pelas β -lactamases produzidas pelas bactérias, além disto, devem se ligar e inibir as proteínas ligadoras de penicilina responsáveis pelo passo final da síntese da parede bacteriana.
- **Quinolonas** - Inibem a atividade da DNA girase ou topoisomerase II, enzima essencial à sobrevivência bacteriana. A DNA girase torna a molécula de DNA compacta e biologicamente ativa. Ao inibir essa enzima, a molécula de DNA passa a ocupar grande espaço no interior da bactéria e suas extremidades livres acarretam na síntese descontrolada de RNA mensageiro e de proteínas, determinando a morte das bactérias.
- **Nitroimidazólicos** - Após a entrada na célula, por difusão passiva, o antimicrobiano é ativado por um processo de redução. O grupo nitro da droga atua como receptor de elétrons, levando à liberação de compostos tóxicos e radicais livres que atuam no DNA, inativando-o e impedindo a síntese enzimática das bactérias.
- **Oxazolidinonas** - Exerce sua atividade por inibição da síntese protéica, porém, em etapa distinta daquela inibida por outros antimicrobianos. Dessa maneira, não ocorre resistência cruzada com macrolídeos, estreptograminas ou mesmo aminoglicosídeos.
- **Macrolídeos** - Sua ação ocorre através da inibição da síntese protéica dependente de RNA, através da ligação em receptores localizados em uma porção do ribossoma, impedindo as reações de transpeptidação e translocação.
- **Daptomicina** - O mecanismo de ação consiste na ligação da daptomicina à membrana celular bacteriana levando à rápida despolarização do potencial de

membrana, o que determina a inibição da síntese de proteínas, DNA e RNA, além do extravasamento de conteúdo citoplasmático e morte bacteriana.

Os compostos de coordenação contendo metais de transição oferecem algumas vantagens potenciais sobre os fármacos mais comuns baseados em compostos apenas orgânicos:⁴²

- I. Ampla possibilidade de números de coordenação e geometrias;
- II. Variedade de estados de oxidação do metal, o que permite-lhes participar de processos biológicos redox;
- III. Grande diversidade estrutural, onde a molécula pode reconhecer e interagir com um alvo molecular determinado;
- IV. Bons aceptores de elétrons, tornando comum a coordenação e interação destes com espécies ricas em elétrons, tais como proteínas e o DNA;
- V. Propriedades intrínsecas do íon metálico e do ligante;
- VI. Possibilidade de troca de ligante, o que permite ao metal interagir com moléculas biológicas e o possível aumento da lipofilicidade pela coordenação de um composto orgânico ao metal, facilitando a passagem do composto através das membranas biológicas por difusão passiva.

A coordenação pode alterar significativamente o perfil farmacológico dos compostos, isto porque a célula pode não reconhecer um composto orgânico por estar complexado, diminuindo a resistência celular. Várias aplicações médicas de complexos metálicos têm sido investigadas e são largamente utilizados. Pode-se citar aqui a cisplatina, complexo quadrado planar de platina, descoberta na década de 60 por Barnett Rosenberg, que possui atividade inibitória contra *Escherichia coli*. Nos anos 80 já se tem relatos da utilização de complexos de ouro no tratamento de artrite reumatoide, doença inflamatória que se manifesta nas articulações periféricas do corpo. Vários estudos com complexos de Cu(II) mostraram atividades tumoral, bactericida e fungicida. Sendo assim os compostos de coordenação possuem grande importância aplicados a medicina e possuem larga possibilidade de aplicação.^{43, 44}

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Sintetizar, caracterizar e estudar as propriedades magnéticas e atividade antibacteriana de uma nova classe de blocos construtores contendo os ligantes meta-fenilobis(oxamato) (H_2mpba^{2-}) e meta-piridilbis(oxamato) (H_2mpyba^{2-}) parcialmente protonados e íons da primeira série de metais de transição.

2.2 Especificos

- 1) Sintetizar e caracterizar os ligantes Et_2H_2mpba e Et_2H_2mpyba .
- 2) Sintetizar e caracterizar os sais K_2H_2mpba e K_2H_2mpyba .
- 3) Preparar complexos utilizando o ligante na sua forma parcialmente protonada com os íons metálicos Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} e Ni^{2+} .
- 4) Realizar testes de cristalização para elucidação das estruturas.
- 5) Caracterizar os compostos por meio de difratometria de raios X de monocristal e de policristais, análise elementar, análise térmica e absorção na região do Infravermelho.
- 6) Realizar o estudo das interações intermoleculares através da utilização da superfície de Hirshfeld e do *fingerprint* das estruturas.
- 7) Estudar as propriedades magnéticas destes sistemas.
- 8) Analisar atividade antibacteriana frente a diferentes cepas de bactérias gram-positiva (*Staphylococcus aureus*) e gram-negativa (*Escherichia coli*).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Para as reações de síntese dos ligantes dos sais *meta*-fenilenobis(oxamato) de potássio (K_2H_2mpba) e *meta*-piridilbis(oxamato) de potássio (K_2H_2mpyba) foi utilizado *meta*-fenilenodiamina e 1,4 diaminopiridina, respectivamente, cloreto de etiloxalila, tetrahidrofurano (THF), hidróxido de potássio e propanona. Para as sínteses dos complexos foram utilizados água destilada, dimetilsulfóxido (DMSO), cloreto de tetrafenilfosfônio (PPh_4Cl), cloretos hidratados de manganês ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$), ferro ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$), cobalto ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$), níquel ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$) e cobre ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$). Os reagentes utilizados nas sínteses são resumidos na Tabela 4.

Tabela 4. Lista dos reagentes utilizados nas sínteses dos ligantes mpba e mpyba e nas tentativas de sínteses dos complexos contendo os íons de Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} e Ni^{2+} .

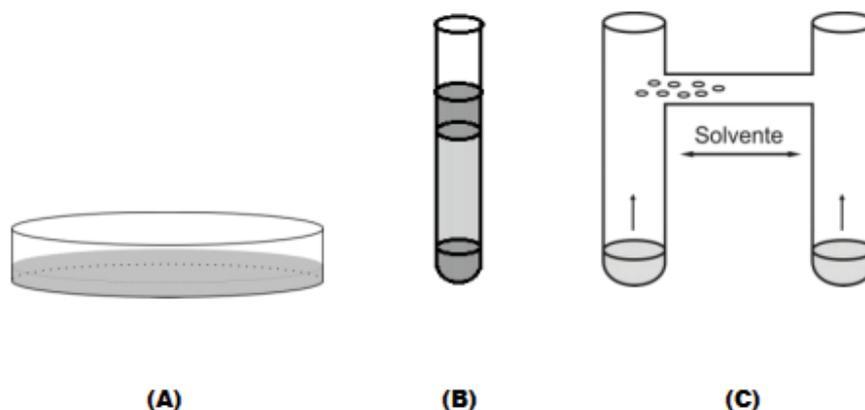
Reagente	Fórmula química	Pureza (%)	Fabricante
meta-fenilenodiamina	$C_6H_8N_2$	99	Sigma Aldrich
2,6 - diaminopiridina	$C_5H_7N_3$	98	Sigma Aldrich
Cloreto de etiloxalila	$C_4H_5ClO_3$	98	Sigma Aldrich
Tetrahidrofurano	C_4H_8O	99,9	Neon
Hidróxido de potássio	KOH	85	Dinâmica
Propanona	C_3H_6O	99,5	Synth
Dimetilsulfóxido	C_2H_6OS	99,9	Neon
Cloreto de tetrafenilfosfônio	$C_{24}H_{20}ClP$	99	Sigma Aldrich
Cloreto de cobalto	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	98	Dinâmica
Cloreto de cobre	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	99	Reagen
Cloreto de ferro	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	97	Dinâmica
Cloreto de manganês	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	98	Synth
Cloreto de níquel	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	97	Dinâmica

Fonte: A autora (2022).

3.2 TÉCNICAS DE CRISTALIZAÇÃO

Para obtenção dos monocristais foram utilizadas técnicas de cristalização, como evaporação lenta e difusão lenta (Figura 22). A primeira consiste em dissolver os reagentes em um solvente suficientemente volátil de modo que a evaporação ocorra lentamente, e assim apareçam os primeiros germes de cristalização. A segunda técnica consiste na formação de camadas contendo diferentes soluções e à medida que estas se misturam, em suas interfaces pode ocorrer a formação do composto de interesse, porém com concentração baixa. Esta etapa é fundamental para que cresçam poucos agregados e que possuam ordenamento adequado.⁴⁵

Figura 22. Cristalizadores utilizados nas sínteses (A) cristalizador utilizado na técnica de evaporação lenta de solvente (B) tubo vertical e (C) tubo em H usados na técnica de difusão lenta.



Fonte: Oliveira (2013).⁴³

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.3.1 Análise Térmica

A análise térmica (curvas TG, DTG e DTA) das amostras foi realizada usando-se uma Termobalança NETZSCH - STA449F3), disponível no Departamento de Química da UFPR. Todas as análises foram realizadas utilizando-se um fluxo de 100 mL/min de nitrogênio, a uma razão de aquecimento de 10 °C/min em cadinho de alumina.

3.3.2 Análise Elementar – dosagem dos teores de metais, carbono, hidrogênio e nitrogênio

As análises dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram realizadas em duplicata empregando um analisador elementar Perkin Elmer 2400 do Departamento de Química da UFMG. As dosagens de metais foram feitas por espectrofotometria de absorção atômica utilizando um espectrômetro de absorção atômica com chama, modelo Spectra AA 240FS (Varian, Austrália), equipado com lâmpada de deutério para correção de fundo. Em todas as determinações, o equipamento operou com uma chama composta por ar/acetileno a uma taxa de 13,5 L min⁻¹.

3.3.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram coletados em pastilha de KBr na região de 4000-400 cm⁻¹, 16 *varreduras* e 4 cm⁻¹ de resolução com o espectrofotômetro BOMEN HARTMAN BRAUN (série MB), disponível no Departamento de Química da UFPR.

3.3.4 Difração de Raios X de policristais

As amostras foram analisadas em um difratômetro Rigaku modelo Ultima IV, usando um tubo Cu-K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) com voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA no 2 θ com alcance de 5° a 40°.

3.3.5 Difração de Raios X em monocristal

As amostras foram analisadas em um difratômetro Bruker Venture modelo D8, equipado com um detector Photon 100 CMOS, com radiação Mo-K α e monocromador de grafite. Os dados foram processados no programa APEX3.⁴⁶ A estrutura foi determinada pelas rotinas intrínsecas dos métodos de faseamento e refinada pelos métodos de mínimos quadrados de matriz completa, em F₂, no SHELXL.⁴⁷ Os átomos que não são hidrogênio foram refinados com parâmetros térmicos anisotrópicos. Os fatores de dispersão para átomos neutros foram tomados como referência.⁴⁸ Os programas de computador utilizados nesta análise, observados acima, foram executados no WinGX na Universidade Federal do Paraná.⁴⁹ As simulações foram feitas no *software* MERCURY 2020.1.

A análise das interações intermoleculares foi feita com o auxílio do software CrystalExplorer17[®] utilizando os arquivos CIFs obtidos pela análise de DRX em monocristal. Foram geradas superfícies de Hirshfeld mapeadas em d_e , d_i e d_{norm} de forma a obter os *Fingerprints* bidimensionais. A coloração dos *Fingerprints* decompostos, relativos as contribuições individuais de cada tipo de interação, foi modificada com o auxílio do software Photoshop para uma melhor visualização e interpretação dos dados.

3.3.6 Análise Magnética

As medidas magnéticas foram realizadas em magnetômetro Cryogenics equipado com sensor SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) S700X-R 7T DC. Os dados foram interpretados utilizando-se as massas molares obtidas a partir das análises químicas. As correções diamagnéticas para os átomos foram estimadas utilizando-se as Tabelas de Pascal, e as contribuições diamagnéticas da amostra e do porta-amostra também foram estimadas.⁵⁰ A Tabela 5 mostra as massas utilizadas dos complexos para a realização da análise.

Tabela 5. Lista da massa das amostras utilizadas para análise magnética.

Amostra	M-Co-c	M-Fe-c	M-Mn-c	M-Ni-c
Massa (mg)	27,50	22,03	3,56	27,50

Fonte: A autora.

A correção das medidas magnéticas e o *fitting* das curvas foi realizado utilizando-se o programa J2suscep⁵¹ e foi feito pelo Prof. Dr. Emerson Fernandes Pedroso do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais.

3.3.7 Potencial Hidrogeniônico (pH)

O controle de pH foi realizado com medidor de pH microprocessado de bancada MS TECNOPON modelo Mpa 210.

3.4 SÍNTESES

As siglas dos produtos obtidos neste trabalho foram escolhidas de maneira a facilitar a identificação dos reagentes utilizados e seguiram o seguinte padrão: Ligante (**My** para H_2mpyba^{2-} ou **M** para H_2mpba^{2-}), Metal (**Ni**, **Co**, **Mn**, **Fe** ou **Cu**) e forma do produto (**c**-cristal e **p**-policristalino). Por exemplo, o produto cristalino formado no teste usando o ligante

H_2mpba^{2-} , Ni^{2+} será denominado **M-Ni-c**, como é exemplificado na Quadro 1. As sínteses dos complexos foram pensadas de maneira a haver a formação de produtos binucleares complexados de maneira bis-bidentada ao ligante, assim como observado na literatura, neste sentido será utilizada a proporção molar de 3 do ligante para 2 do íon metálico em todas as sínteses dos blocos construtores.

Quadro 1. Lista de códigos possíveis de serem utilizados para complexos formados entre os Ligantes para H_2mpyba^{2-} (**My**) e para H_2mpba^{2-} (**M**) e os cátions bivalentes dos metais **Ni**, **Co**, **Mn**, **Fe** ou **Cu**.

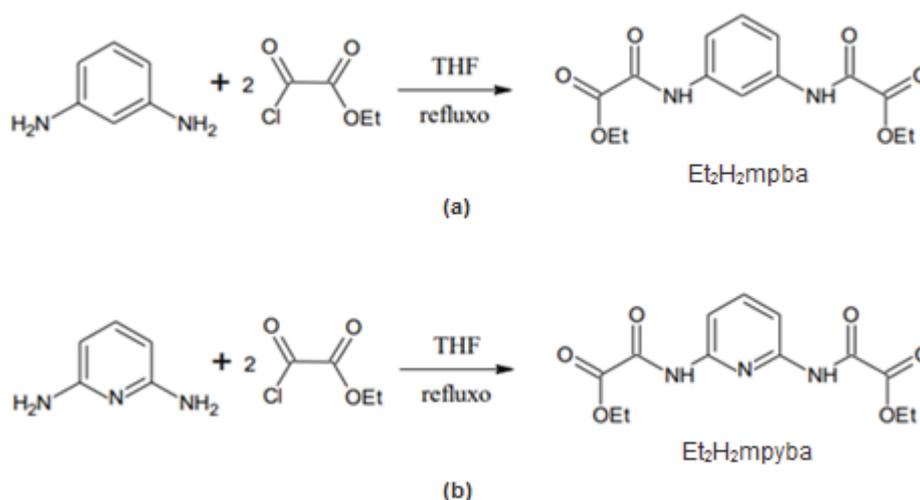
	H_2mpba^{2-}		H_2mpyba^{2-}	
	Policristalino	Cristal	Cristal	Policristalino
Mn^{2+}	M-Mn-p	M-Mn-c	My-Mn-c	My-Mn-p
Fe^{2+}	M-Fe-p	M-Fe-c	My-Fe-c	My-Fe-p
Co^{2+}	M-Co-p	M-Co-c	My-Co-c	My-Co-p
Ni^{2+}	M-Ni-p	M-Ni-c	My-Ni-c	My-Ni-p
Cu^{2+}	M-Cu-p	M-Cu-c	My-Cu-c	My-Cu-p

Fonte: A autora.

3.4.1 Síntese dos Ligantes

Os ligantes Et_2H_2mpba e Et_2H_2mpyba foram sintetizados a partir da reação entre a meta-fenilendiamina e a 1,4 diaminopiridina, respectivamente, e o cloreto de etiloxalila (Figura 23), conforme descrito na literatura.^{51, 52}

Figura 23. Esquema da reação de síntese do precursor do pré-ligante Et_2H_2mpba (a) e do pré-ligante Et_2H_2mpyba (b).



Fonte: Fernández et al. (2001) / Oliveira (2016).^{51, 52}

Os sais K_2H_2mpba e K_2H_2mpyba foram obtidos através da hidrólise dos pré-ligantes em meio básico: foram adicionados 10 mL de água destilada a 1,0 mmol do ligante

(0,3284 g - Et₂H₂mpba e 0,3300 g - Et₂H₂mpyba) e, posteriormente, 2,0 mmol (0,1230 g) de KOH em solução aquosa a 85% (m/v), a mistura foi deixada sob agitação a temperatura ambiente por 1h. Depois foi adicionada acetona gelada para precipitar o sal e este foi filtrado e seco sob pressão reduzida por 1 dia.³⁹ Os rendimentos foram de 87% e 73% para os pré-ligantes K₂H₂mpba e K₂H₂mpyba, respectivamente. Os produtos K₂H₂mpba e K₂H₂mpyba foram caracterizados por análise espectroscópica na região do infravermelho (Figuras 63 e 64 - anexo) e foi feita a atribuição das bandas nas Tabelas 23 e 24 (Anexo I).

3.4.2 Testes entre o ligante K₂H₂mpyba e íons metálicos (Mn²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺)

Adição direta para Evaporação lenta em Placa de Petri

1. O procedimento a seguir foi feito para cada um dos cinco íons metálicos. A solução 1 foi preparada solubilizando-se 0,06 mmol do sal metálico (11,9 mg – MnCl₂.4H₂O; 16,2 mg – FeCl₃.6H₂O; 14,3 mg – CoCl₂.6H₂O; 14,3 mg – NiCl₂.6H₂O; 10,2 mg – CuCl₂.2H₂O) em 5 mL de água e a solução 2 pela solubilização de 0,09 mmol (29,7 mg) de K₂H₂mpyba em 5 mL de água. A solução 1 foi adicionada à solução 2 e a solução resultante foi transferida para uma placa de petri. Esta foi recoberta por filme PVC que foi furado para a evaporação lenta do solvente. Após 4 semanas foi observada a formação de um pequeno cristal de cor marrom escuro no teste com o sal de cobalto com rendimento de 8,6%, que foi adequado para o experimento de difração de raios X de monocristal (**My-Co-c₁**). Nas demais placas não houve formação de cristais mesmo após evaporação total de solvente, não havendo formação de pó suficiente para análise.

Adição direta para Evaporação em Placa de Petri em estufa

2. O procedimento a seguir foi feito para cada um dos cinco íons metálicos. A solução 1 foi preparada solubilizando-se 0,033 mmol do sal metálico (6,5 mg – MnCl₂.4H₂O; 8,9 mg – FeCl₃.6H₂O; 7,8 mg – CoCl₂.6H₂O; 7,8 mg – NiCl₂.6H₂O; 5,6 mg – CuCl₂.2H₂O) em 3 mL de água, em seguida 0,05 mmol (16,5 mg) de K₂H₂mpyba foi solubilizado em 4 mL de água (solução 2). A solução 1 foi adicionada à solução 2 e as soluções resultantes foram transferidas para placas de petri que foram recobertas por filme PVC que foram furados e as placas levadas para a estufa à uma temperatura de 35 °C. Após 4 dias foram obtidos produtos cristalinos incolores para o manganês (**My-Mn-c**) e marrom rosado para o cobalto (**My-Co-c₂**) com rendimentos de 84,1% e 81,3%, respectivamente. O procedimento foi repetido para o sal de cobalto utilizando-se diferentes concentrações para um estudo de rendimento para diferentes proporções molares. As

quantidades de matéria utilizadas para o sal e o ligante, bem como os rendimentos das sínteses, são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6. Testes realizados em estufa (35 °C) com o sal $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e o ligante $\text{K}_2\text{H}_2\text{mpyba}$ em diferentes proporções.

Proporção molar	$\text{K}_2\text{H}_2\text{mpyba}$ (mmol)	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (mmol)	Resultado	Rendimento (%)
1:1	0,09	0,09	Formou cristal	5,0
3:2	0,09	0,06	Formou cristal	14,0
2:1	0,06	0,03	Não formou cristal	-
1:2	0,09	0,18	Formou cristal	80,5

Fonte: A autora (2022).

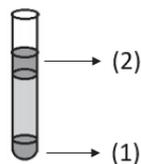
Adição direta em Placa de Petri levado a geladeira

3. Síntese realizada apenas com o sal de cobalto. A solução 1 foi preparada solubilizando-se 0,06 mmol do sal metálico 14,3 mg – $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 5 mL de água e a solução 2 pela solubilização de 0,09 mmol (29,7 mg) de $\text{K}_2\text{H}_2\text{mpyba}$ em 5 mL de água. A solução 1 foi adicionada à solução 2 e a solução resultante foi transferida para uma placa de petri. Esta foi recoberta por filme PVC que foi furado e levado à geladeira a uma temperatura de 3 °C. Não foi obtido nenhum produto cristalino ou policristalino neste teste após uma semana.

Difusão lenta em tubo de ensaio

4. O procedimento a seguir foi feito para cada um dos cinco íons metálicos. Para estes testes foi utilizada uma solução 50% DMSO/ H_2O previamente preparada para evitar o efeito de convecção entre as soluções e a formação de bolhas no tubo. Foi solubilizado 0,033 mmol do sal metálico (6,5 mg – $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 8,9 mg – $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 7,8 mg – $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 7,8 mg – $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 5,6 mg – $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em 5 mL de DMSO (solução 1), em seguida 0,12 mmol (39,6 mg) de $\text{K}_2\text{H}_2\text{mpyba}$ foi solubilizado em 5 mL de água (solução 2). No tubo foi adicionada primeiramente a solução 1, seguida de 10 mL de solução 50% (v/v) DMSO/ H_2O e, por fim, a solução 2 (Figura 24). Os tubos foram recobertos por filme PVC. Não foi obtido nenhum produto cristalino ou policristalino nestes testes após um mês, observando-se a formação de uma solução após a difusão sem nenhuma formação de pó visível. O procedimento foi repetido com uma interface entre (1) e (2) de solução 25% (v/v) DMSO/ H_2O , porém, também não foi obtido nenhum produto cristalino ou policristalino nestes testes após um mês.

Figura 24. Representação esquemática das camadas adicionadas ao tubo vertical



Fonte: Oliveira (2013).³⁰

Difusão lenta em tubo H

5. O procedimento a seguir foi feito para cada um dos cinco íons metálicos. A solução 1 foi preparada solubilizando-se 0,09 mmol do sal metálico (17,8 mg – $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 21,1 mg – $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 21,4 mg – $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 21,4 mg – $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 15,3 mg – $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 5 mL de água, em seguida 0,12 mmol (39,6 mg) de $\text{K}_2\text{H}_2\text{mpyba}$ foram solubilizados em 5 mL de água (solução 2). No tubo H (Figura 22.c), de um lado foi adicionada a solução 1 e do outro a solução 2 e posteriormente o tubo foi completado com água. Após 30 dias foi observada a formação de pequenos cristais incolores nas paredes do tubo contendo o íon manganês (**My-Mn-c**) com rendimento de 18,2%, de cor marrom rosa para o íon cobalto (**My-Co-c₂**) com rendimento de 26,6%, de cor verde claro para o metal níquel (**My-Ni-c**) com rendimento de 2,9% e de cor verde escuro para o metal cobre (**My-Cu-c**) com rendimento de 1,8%. Para o íon ferro houve formação de uma película fina de produto policristalino de cor marrom alaranjado na parede do tubo que foi filtrado porém ficou retido no filtro impossibilitando o cálculo do rendimento.

3.4.3 Testes entre $\text{K}_2\text{H}_2\text{mpba}$ sem base e sais metálicos (Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+})

Teste de Adição Direta para evaporação lenta em Placa de Petri

6. O procedimento a seguir foi feito para cada um dos cinco íons metálicos. Foi solubilizado 0,06 mmol do sal metálico (11,9 mg – $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 16,2 mg – $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 14,3 mg – $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 14,3 mg – $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 10,2 mg – $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em 5 mL de água (solução 1) e posteriormente 0,09 mmol (29,6 mg) de $\text{K}_2\text{H}_2\text{mpba}$ foram solubilizados em 5 mL de água (solução 2). Foi adicionada a solução 1 na solução 2. A solução resultante foi transferida para uma placa de petri e esta foi recoberta por filme PVC que foi furado para a evaporação lenta da água. Após o período de 5 semanas as soluções das placas secaram sem formação de cristais ou pó suficiente para análises.

Teste de Adição direta com PPh_4Cl

7. O procedimento a seguir foi feito para cada um dos cinco íons metálicos. Foi solubilizado 0,0568 mmol do sal metálico (11,2 mg – $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 15,3 mg – $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 13,5 mg – $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 13,5 mg – $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 9,7 mg – $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em 1,0 mL de DMSO (A), depois 0,0568 mmol (21,3 mg) de PPh_4Cl em 1,0 mL de DMSO (B). A solução A foi adicionada em B, obtendo-se uma nova solução (1). Em seguida, 0,0852 mmol (30,0 mg) de $\text{K}_2\text{H}_2\text{mpba}$ foram solubilizados em 2,0 mL de água (2) e a esta solução foi adicionada à solução 1. Houve formação de precipitado nos testes com os sais de manganês (**M-Mn-p**), ferro (**M-Fe-p**), cobalto (**M-Co-p**), níquel (**M-Ni-p**) e cobre (**M-Cu-p**). Os produtos foram filtrados, secos a temperatura ambiente e caracterizados por análises de IV-TF, análise térmica e difração de Raios X de policristais.

Difusão lenta em tubo de ensaio com adição de PPh_4Cl

Foi utilizado o mesmo esquema de montagem mostrado na Figura 24.

8. O procedimento a seguir foi feito para cada um dos cinco íons metálicos. Foi solubilizado 0,0284 mmol do sal metálico (5,6 mg – $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 7,7 mg – $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 6,8 mg – $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 6,7 mg – $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 4,8 mg – $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em 1 mL de DMSO (solução A) e depois 0,0284 mmol (10,6 mg) de PPh_4Cl em 1,5 mL de DMSO (solução B). A solução A foi adicionada à solução B levando a formação da solução 1. A solução 2 foi preparada pela adição de 3 mL de água a 0,0426 mmol (14,0 mg) de $\text{K}_2\text{H}_2\text{mpba}$. No tubo foi adicionado primeiramente a solução 1, seguida de 10 mL da solução 50% DMSO/ H_2O e, por fim, a solução 2. Após o período de 3 semanas foi observada a formação de pequenos cristais incolores nas paredes do tubo contendo o íon manganês (**M-Mn-c**), de cor marrom avermelhada com o íon ferro (**M-Fe-c**), de cor rosa para o íon cobalto (**M-Co-c**), de cor verde água para o metal níquel (**M-Ni-c**) e de cor verde escuro para o metal cobre (**M-Cu-c**).

3.4.4 Testes entre $\text{K}_2\text{H}_2\text{mpba}$ com adição de base e sais metálicos (Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+})

Teste de adição direta com PPh_4Cl para cristalização em placa de Petri

9. Síntese realizada apenas com Co^{2+} . Foi solubilizado 0,0568 mmol (13,5 mg) de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 5 mL de DMSO (A), depois 0,2272 mmol (85,2 mg) de PPh_4Cl em 10 mL de DMSO (B). A solução A foi adicionada à solução B, obtendo-se uma nova solução (1). Em seguida foi adicionado 5 mL de água a 0,0852 mmol (30,0 mg) de $\text{K}_2\text{H}_2\text{mpba}$ e 0,0568 mmol (2,3 mg) de NaOH (2). Foi adicionada a solução 1 em 2 e a houve formação

imediate de precipitado, que foi filtrado e realizada a análise espectroscópica de absorção na região do infravermelho.

Difusão lenta em tubo de ensaio com adição de PPh₄Cl

Foi utilizado o mesmo esquema de montagem mostrado na Figura 24.

10. O procedimento a seguir foi feito para cada um dos cinco íons metálicos. Foi solubilizado 0,0568 mmol do sal metálico (11,2 mg – MnCl₂.4H₂O; 15,3 mg – FeCl₃.6H₂O; 13,5 mg – CoCl₂.6H₂O; 13,5 mg – NiCl₂.6H₂O; 9,7 mg – CuCl₂.2H₂O) em 1 mL de DMSO (solução A), depois 0,2272 mmol (85,2 mg) de PPh₄Cl em 2 mL de DMSO (solução B). A solução A foi adicionada em à solução B, obtendo-se a solução 1. Em seguida foi adicionado 3 mL de água a 0,0852 mmol (27,98 mg) de K₂H₂mpba e 0,0568 mmol (2,3 mg) de NaOH (solução 2). Na parte de baixo do tubo foi adicionada a solução 1, seguida de 10 mL de solução 50% DMSO/H₂O e, por fim, a solução 2.. Após o período de 2 semanas foi observada a formação de pequenos cristais incolores com o metal manganês (**M-Mn-c**), de cor marrom avermelhada com o metal ferro (**M-Fe-c**), de cor rosa para o metal cobalto (**M-Co-c**), de cor verde água para o metal níquel (**M-Ni-c**) e de cor verde escuro para o metal cobre (**M-Cu-c**). Todos os cristais isolados foram adequados para o experimento de difração de raios X de monocristal, com exceção daquele obtido com cobre. Com os resultados foi possível observar que foram obtidos os mesmos produtos cristalinos, para cada íon metálico, das sínteses realizadas em 8

Difusão lenta em tubo H com adição de PPh₄Cl

11. Síntese realizada apenas com os sais de cobalto e cobre. Foi solubilizado 0,0284 mmol (6,8 mg – CoCl₂.6H₂O; 6,7 mg – CuCl₂.2H₂O) do sal metálico em 3 mL de DMSO (solução A), depois 0,2272 mmol (85,18 mg) de PPh₄Cl em 2 mL de DMSO (solução B). A solução A foi adicionada em B, obtendo-se uma nova solução de 3 mL (solução 1). A solução 2 foi preparada pela adição de 3 mL de água a 0,0852 mmol (30,0 mg) de K₂H₂mpba e 0,0568 mmol (2,3 mg) de NaOH. No tubo H (Figura 22.c), de um lado foi adicionado a solução 1 e do outro a solução 2 e posteriormente o tubo foi completado com solução 50% DMSO/H₂O. Após o período de 2 semanas foi observada a formação de pequenos cristais de cor rosa para o metal cobalto (**M-Co-c**) e de cor verde escuro para o metal cobre (**M-Cu-c**). Os cristais isolados foram analisados por difração de raios X de monocristal.

3.5 ESTUDO DE PROPRIEDADES ANTIBACTERIANAS

Estes estudos foram realizados em parceria com a professora Dr^a Giselle Maria Maciel da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Os procedimentos foram conduzidos seguindo protocolos e recomendações da CLSI (Clinical and Laboratory Standards Institute) e EUCAST (European Committee on Antimicrobial Susceptibility Testing). O estudo baseou-se no método de suspensão em caldo.^{53, 54}

3.5.1 Preparo dos materiais e meios de cultura

O caldo e o ágar Mueller Hinton (MH), bem como o caldo e o ágar Triptose soja foram preparados seguindo as recomendações dos fabricantes. A solução McFarland foi feita com adição de 0,5 mL de BaCl₂ (0,048 mol L⁻¹) em 99,5 mL de H₂SO₄ (0,36 mol L⁻¹). Para o preparo das amostras inibitórias foram adicionados em 15 mL de água deionizada estéril 0,010 g dos produtos policristalinos **M-Co-p**, **M-Cu-p**, **M-Fe-p**, **M-Ni-p** e **M-Mn-p**, a suspensão foi mantida sob agitação constante.

3.5.2 Procedimentos para crescimento de colônias e leitura

A avaliação de atividade antibacteriana foi realizada em duplicata utilizando-se cepas de bactérias gram-positivas (*Staphylococcus aureus*) e gram-negativas (*Escherichia coli*). O procedimento de suspensão em caldo demanda um período seguido de 5 dias:

Dia 1 Realizou-se a esterilização de todos os materiais e meios de crescimento. Transferiu-se com uma alça de platina a cultura desejada para um frasco com 5 mL de caldo triptose soja estéril que foi levada para incubação à 30°C por um período de 24 horas. Também foram preparadas placas de petri inserindo 60 mL de ágar Triptose soja e placas de petri inserindo 60 mL ágar Muller-Hinton previamente esterilizados.

Dia 2 Realizou-se a inoculação em placa de petri contendo ágar triptose soja com a cultura desejada utilizando a técnica de semeadura por esgotamento. As placas foram incubadas à 30°C por 24 horas.

Dia 3 Para o preparo do inóculo (10⁶ cfu·mL⁻¹), adicionou-se colônias isoladas da placa de cultura à um tubo contendo 5 mL de solução salina 0,9% e foi realizado o comparativo McFarland. Depois foi transferido 100 µL do inóculo para um frasco contendo 9,9 mL de

solução salina 0,9%. Em seis erlenmeyers contendo cada um 30 mL de caldo Muller-Hinton esterilizado foram transferidos os volumes de amostra inibitória de concentração 16 mg L^{-1} , 32 mg L^{-1} , 64 mg L^{-1} e 128 mg L^{-1} . Também foram preparados o controle de cultura (CC) e estéril (CE). Depois, para cada erlenmeyer foi transferido $100 \mu\text{L}$ do inóculo 10^6 cfu mL^{-1} , e, por fim, os mesmos foram incubados à 37°C por 20 horas e mantidos sob agitação de 100 rpm.

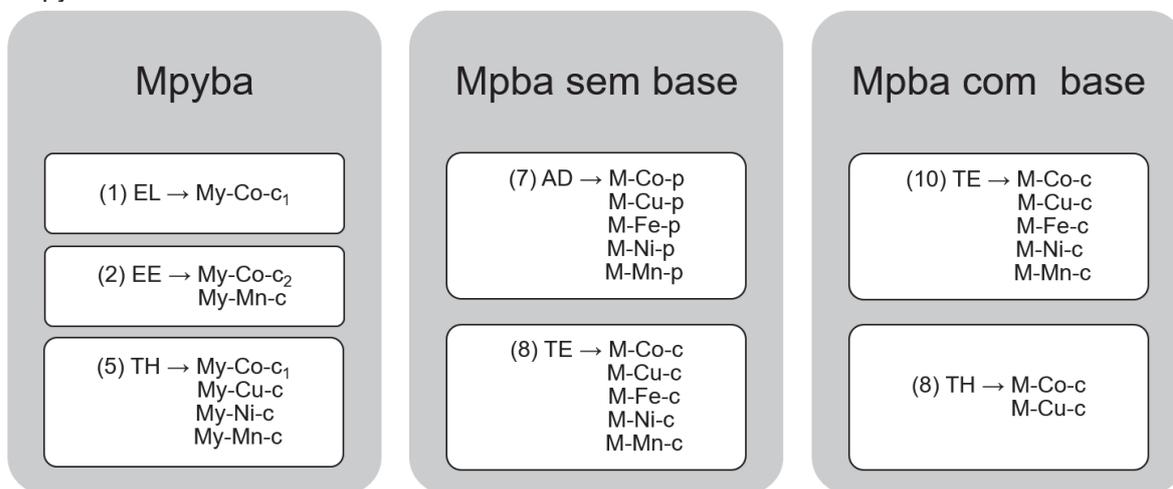
Dia 4 Foi transferido 1 mL de cada erlenmeyer para um frasco contendo 9 mL de solução salina 0,9% e a diluição foi repetida duas vezes para cada amostra. Para o teste colorimétrico foi transferido 0,1 mL de cada frasco para um eppendorf esterilizado além de 0,03 mL de rezaurina 0,02%. As amostras foram deixadas na estufa à 37°C por uma hora e posteriormente foi realizada a leitura do teste. O preparo das placas para contagem foi feito transferindo-se $20 \mu\text{L}$ de cada diluição para placas de petri contendo ágar Muller-Hinton. As placas foram incubadas à 37°C por 20 horas.

Dia 5 Realizou-se a contagem das placas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Um esquema contendo o resumo das sínteses, onde foram obtidos produtos, é mostrado na Figura 25 para melhor entendimento dos resultados e discussão.

Figura 25. Resumo dos produtos obtidos das sínteses com realizadas com os ligantes mpba e mpyba.



AD – adição direta; EE – evaporação em estufa; EL – evaporação lenta; TE – tubo de ensaio; TH – tubo horizontal.

Fonte: A autora (2022).

Das tentativas de síntese e cristalização feitas com o ligante K_2H_2mpyba por adição direta à temperatura ambiente (procedimento **1**) houve obtenção de cristais apenas para o cobalto (**My-Co-c₁**). Na primeira tentativa de síntese obteve-se apenas um cristal grande (rendimento de 8,6%), porém, após a repetição da síntese com o triplo da quantidade de matéria dos reagentes e o dobro do volume de água, observou-se um aumento de rendimento para 70%. Estes produtos foram analisados por IV-TF e difração de Raios X de pó (ver seção 4.1). Para a adição direta que foi levada à estufa a 35 °C (**2**) houve formação de produto policristalino para os íons de ferro e cobre. O sólido formado no teste de Fe foi filtrado e ainda não foi analisado. Como houve pouca precipitação no teste de cobre, o sólido foi removido e o filtrado, da mesma forma que as outras soluções (manganês, níquel e cobalto), foi levado à estufa. A placa de cobre secou sem formar nenhum produto cristalino. Houve formação de produto cristalino para o níquel, porém a solução secou inviabilizando a coleta dos cristais. Houve formação de cristais para os metais de cobalto, manganês e níquel (**My-Mn-c**, **My-Co-c₂** e **My-Ni-c**) em um período de tempo muito mais curto do que as sínteses em tubo e em placa a temperatura ambiente (3 dias) além de rendimentos acima de 80% para os produtos **My-Mn-c** e **My-Co-c₂**. Foi possível obter-se monocristais adequados para o experimento de difração de raios X de monocristal do produto **My-Co-c₂** que também foi analisado por IV-TF. O produto **My-Mn-c** ainda está em análise e não foi possível resolver a estrutura de **My-Ni-c** porque os cristais estavam muito

geminados. Os testes realizados com diferentes proporções do ligante e do sal de cobalto em estufa (2) mostrara um melhor rendimento (80,5%) para a proporção estequiométrica de 1:2 do ligante para o sal metálico.

As tentativas de sínteses dos procedimentos **3** e **4** mostraram que o abaixamento da temperatura não favorece a formação de produto policristalino ou cristalino, e que a utilização de DMSO estabiliza o produto em solução dificultando seu isolamento. Das síntese em tubo H (procedimento **5**) houve formação de cristais para todos os metais testados exceto para o ferro (**My-Mn-c**, **My-Co-c₂**, **My-Ni-c** e **My-Cu-c**) porém apenas os monocristais de **My-Co-c₂** e **My-Mn-c**, foram adequados para o experimento de difração de raios X de monocristal sendo que o último ainda está em análise.

Várias tentativas de síntese e cristalização foram feitas com o ligante K_2H_2mpba . Os testes de adição direta de sais metálicos ao ligante usando água como solvente levaram a formação de soluções que foram colocadas em placa de Petri para evaporação lenta (procedimento **6**). Provavelmente devido à alta solubilidade do produto em água não foi possível a obtenção de cristais nem produto policristalino a partir destas soluções. Tendo isso em vista, nos testes seguintes (procedimentos **7** a **11**) foi adicionado o sal PPh_4Cl na tentativa de que o cátion tetrafenilfosfônio entrasse na estrutura como contraíon, diminuindo sua solubilidade e facilitando o seu isolamento. A adição direta em mistura de água e DMSO com o PPh_4Cl (procedimento **7**) levou a precipitação do produto no caso de todos os metais (**M-Mn-p**, **M-Fe-p**, **M-Co-p**, **M-Ni-p** e **M-Cu-p**). Estes produtos foram analisados por IV-TF, análise térmica e difração de Raios X de pó (ver seção 4.2). Estes testes demonstraram a insolubilidade do produto na mistura $H_2O/DMSO$, portanto, para evitar a precipitação do produto e favorecer a formação de cristais foi utilizada a técnica de difusão lenta em tubo vertical (procedimento **8**) dos quais foi possível obter-se monocristais adequados para o experimento de difração de raios X de monocristais de todos os metais (**M-Mn-c**, **M-Fe-c**, **M-Co-c** e **M-Ni-c**), exceto para Cu, pois os cristais testados apresentaram poucos pontos de difração e resolução ruim (cerca de 1.1 Angstrom).

A terceira parte deste trabalho consistiu na tentativa de obtenção de produtos com o ligante totalmente desprotonado ($mpba^{4-}$) e, para tal, foi adicionado hidróxido de sódio aos testes (procedimentos **9-11**). O teste de cristalização em água e DMSO, utilizando $CoCl_2$, ligante e base (NaOH) na presença de PPh_4Cl (**9**), levou a formação de pó com rendimento de 11% e a análise por espectroscopia na região do infravermelho mostrou os mesmos picos observados para o **M-Co-p**. Na tentativa de evitar-se a precipitação imediata do produto, o teste foi repetido utilizando-se volume maior de DMSO (10 mL de DMSO e 10 mL de água) e nestas condições também foi observada a precipitação do produto mesmo após o acréscimo de mais 5 mL de DMSO à mistura quando a mesma começou a turvar-se. Esta suspensão foi deixada em cristizador até secar onde não foi possível isolar

massa suficiente do produto policristalino para análise. Como não foi possível obter o produto cristalino por adição direta dos reagentes foi utilizada a técnica de difusão em tubo vertical (procedimento **10**) dois quais foi possível obter-se monocristais adequados para o experimento de difração de raios X de monocristal de todos os metais, exceto para o Cu que da mesma forma que para a síntese **8** não foi possível refinar os dados de difração obtidos. Porém, estes cristais eram idênticos aos obtidos sem a adição de base (procedimento **8**) evidenciando que a quantidade de base adicionada não foi suficiente para causar desprotonação do ligante. Também foi utilizada a técnica de difusão lenta em tubo H para os íons Cu^{2+} e Co^{2+} (procedimento **11**) que levaram a formação dos mesmos produtos obtidos em **8**, sendo que os cristais de Cu também não foram adequados para o experimento de difração de raios X de monocristal.

Observou-se que os cristais formados na presença de base (procedimentos **10** e **11**) foram formados apenas em duas semanas, uma semana a menos que aqueles sem base (procedimento **8**), e tinham aparência levemente mais opaca. Os rendimentos dos produtos em cada método são listados na Tabela 7 abaixo.

Tabela 7. Porcentagens dos rendimentos das sínteses (7) a (11).

Código Produto	Rendimento/%		Rendimento/ %		
	Adição direta (7)	Código do Produto	Tubo vertical sem base (8)	Tubo vertical com base (10)	Tubo H com base (11)
M-Mn-p	60,1	M-Mn-c	52,3	6,4	-
M-Fe-p	81,9	M-Fe-c	26,0	39,8	-
M-Co-p	87,8	M-Co-c	31,3	17,1	6,8
M-Ni-p	76,9	M-Ni-c	67,3	55,9	-
M-Cu-p	69,8	M-Cu-c	9,7	3,3	19,5

Fonte: A autora (2022).

Foram obtidos os melhores rendimentos nas sínteses de adição direta (**7**). Os rendimentos mais baixos foram obtidos nos testes realizados com base, exceto para o ferro e para o cobre que tiveram maiores rendimentos com a presença de base quando comparados aos testes análogos sem base (**8**). Para estes íons metálicos (Fe e Cu) parece que a adição de base favoreceu a formação do produto aumentando o rendimento, sendo este aumento considerável no caso do cobre no tubo H (**11**).

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS FORMADOS COM O LIGANTE K_2H_2mpyba E O SAL DE COBALTO(II)

4.1.1 Difração de Raios X de monocristal

Os dados mostram a formação de cadeias diferentes para as sínteses em **1**, **My-Co-c₁**, e as em **2** e **5**, **My-Co-c₂**. Os monocristais de **My-Co-c₁** e **My-Co-c₂** de fórmula mínima $\{[Co(H_2mpyba)(H_2O)_2] [Co(H_2mpyba)(H_2O)_2]_n \cdot 4n(H_2O)}_n$ e $[Co(H_2mpyba)(H_2O)_2]_{2n} \cdot 5n(H_2O)$, respectivamente, foram adequados para o experimento de difração de raios X e as principais informações sobre as condições da coleta de dados e do refinamento da estrutura podem ser visualizados na Tabela 8.

Tabela 8. Dados de coleta e condições de refinamento dos compostos **My-Co-c₁** e **My-Co-c₂**.

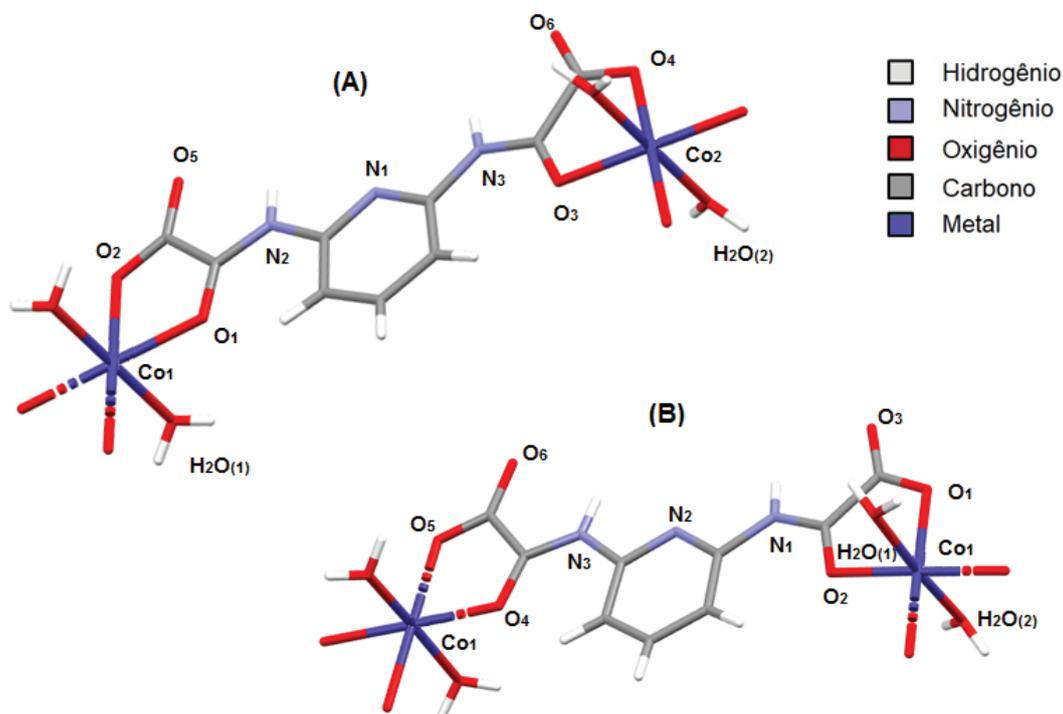
	My-Co-c₁	My-Co-c₂
Fórmula	$CoC_9H_9N_3O_{10}$	$C_{18}H_{28}N_3O_{21}Co_2$
Massa molar/ $g\ mol^{-1}$	378,12	782,32
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico
Grupo de espaço	P1/P	C2/c
$a/\text{Å}$	$a = 7,4977(10)$	$12,7650(9)$
$b/\text{Å}$	$b = 9,2417(14)$	$24,0097(17)$
$c/\text{Å}$	$c = 10,8491(16)$	$10,4655(8)$
Volume/ Å^3	$714,29(18)$	$2874,7(4)$
$\alpha/^\circ$	$93,942(5)$	90
$\beta/^\circ$	$95.485(5)$	$116.331(2)$
$\gamma/^\circ$	$106.388(5)$	90
Z	2	4
Coeficiente de absorção/ mm^{-1}	1,261	1,258
Densidade/ $g\ cm^{-3}$	1,758	1,808
Temperatura/K	299(2)	100(2)
$\mu(Mo-K\alpha)/\ mm^{-1}$	1,155	1,258
Nº. parâmetros	382	1600
Qualidade do ajuste contra F^2	1,036	1,062
$R_a, wR_b [I > 2\sigma]$	0,037; 0,102	0,023; 0,062
R_a, wR_b (todos dados)	0,043; 0,107	0,025; 0,064
max e min pico de difração/ eA^{-3}	1,73 e -0,97	0,7456 e 0,7191

Fonte: A autora (2022).

Os dados cristalográficos de **My-Co-c₁** indicam a formação de um polímero de coordenação unidimensional que apresenta cada íon metálico coordenado a dois ligantes H_2mpyba^{2-} de forma bidentada e duas moléculas de água nas posições axiais em uma geometria octaédrica distorcida (Figura 26.A). A estrutura evidencia a protonação dos

nitrogênios e por isso a complexação ocorre pelos oxigênios do oxamato. Há dois íons de cobalto não equivalentes cristalograficamente. Apesar da síntese ter sido calculada para formação de compostos discretos com uma proporção de 3:2 entre o ligante e o metal, na síntese com o cobalto, obteve-se uma cadeia neutra em que esta relação foi de 1:1. Os dados cristalográficos de **My-Co-c₂** também indicam a formação de um polímero de coordenação unidimensional que apresenta um íon metálico coordenado a dois ligantes H_2mpyba^{2-} e duas moléculas de água em uma geometria octaédrica distorcida, porém os íons de cobalto são cristalograficamente equivalentes (Figura 26.B)

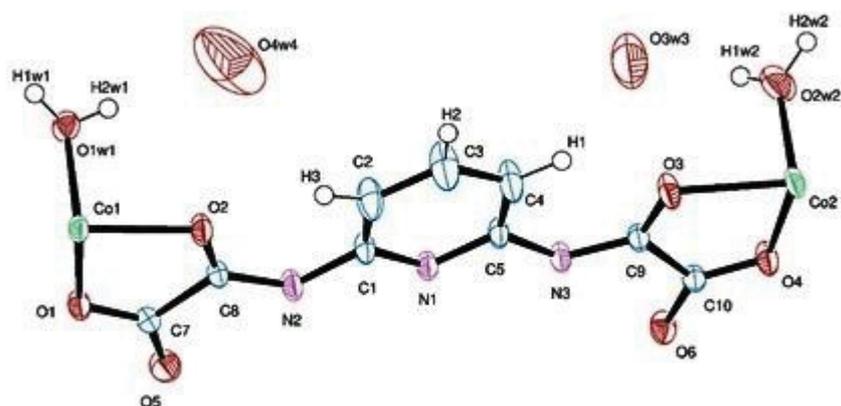
Figura 26. Representação das unidades mínimas dos produtos **My-Co-c₁** (A) e **My-Co-c₂** (B) com numeração dos átomos presentes na estrutura. As moléculas de água de hidratação formam omitedadas.



Fonte: A autora (2022).

A estrutura **My-Co-c₁** consiste em uma cadeia neutra cujas unidades mínimas neutras possuem duas moléculas de água de complexação e duas moléculas de água de cristalização (Figura 28) que são interligadas por ligações de hidrogênio que envolvem todas as moléculas de água de cristalização com os nitrogênios das amidas e as águas complexadas. Estas interações intermoleculares moderadas levam a uma estrutura supramolecular tridimensional. A Tabela 9 contém as distâncias e ângulos dos átomos que realizam ligação de hidrogênio e, abaixo, a Figura 27 representa a unidade mínima do **My-Co-c₁** com os átomos numerados.

Figura 27. Representação do diagrama orpex da unidade mínima do produto **My-Co-c₁** com numeração dos átomos presentes na estrutura.



Fonte: A autora (2022).

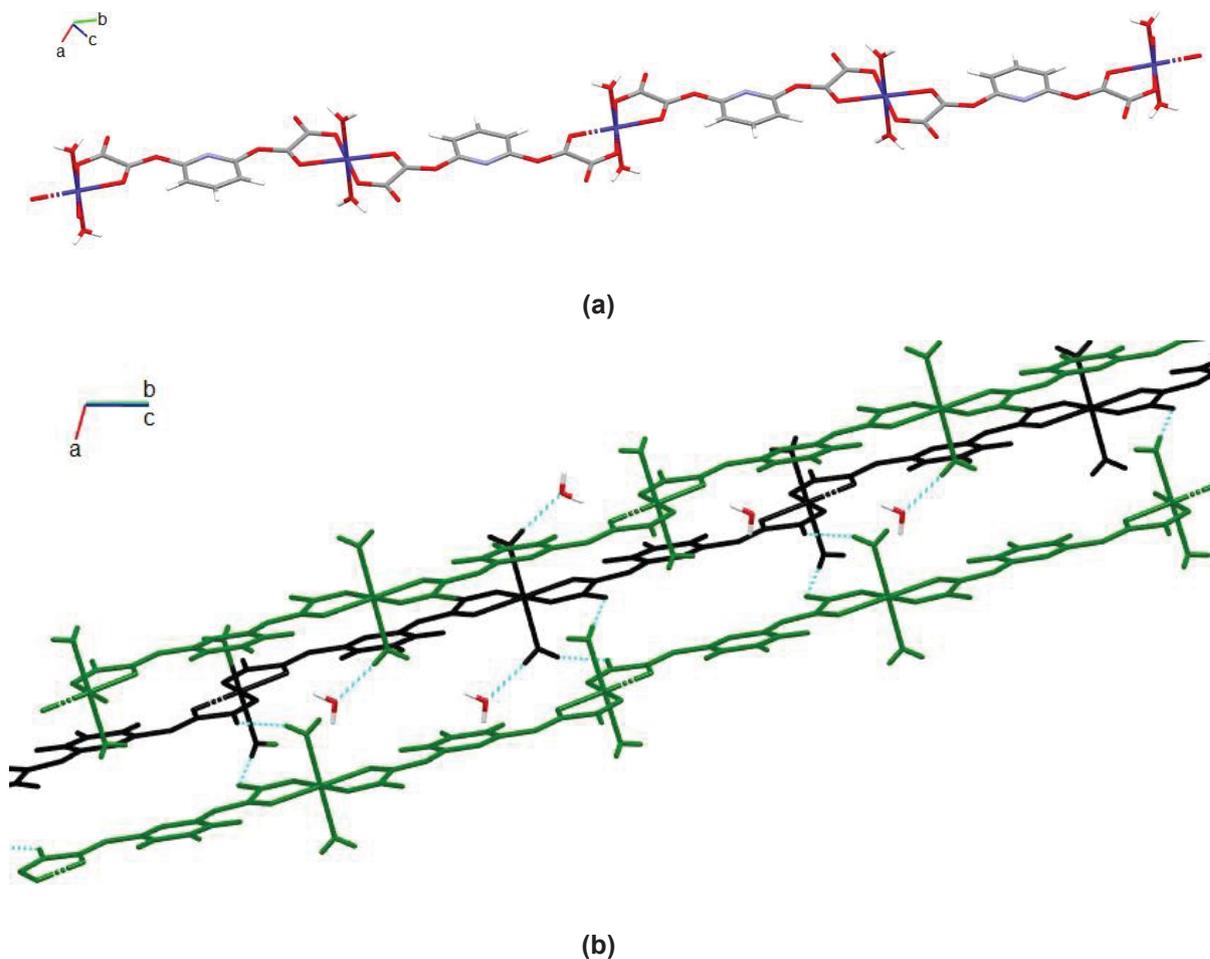
Tabela 9. Tabela com distâncias entre átomos formadores de ligações de hidrogênio em angstroms (Å) e ângulos em graus (°) do produto **My-Co-c₁**.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(3)-H(5)...O(1W1)#3	0.79(4)	2.20(4)	2.951(3)	158(3)
O(1W1)-H(1W1)...O(6)#4	0.85(5)	1.87(5)	2.709(3)	170(4)
O(1W1)-H(1W1)...O(3W3)	0.75(5)	2.20(5)	2.946(5)	174(4)
O(2W2)-H(1W2)...O(4W4)	0.76(4)	2.13(4)	2.892(4)	175(4)
O(2W2)-H(2W2)...O(3)#4	0.88(4)	1.94(4)	2.769(3)	158(3)

*D – átomo pertencente à unidade dimérica; A – átomo vizinho à unidade dimérica que realiza ligação de hidrogênio.

Fonte: A autora (2022).

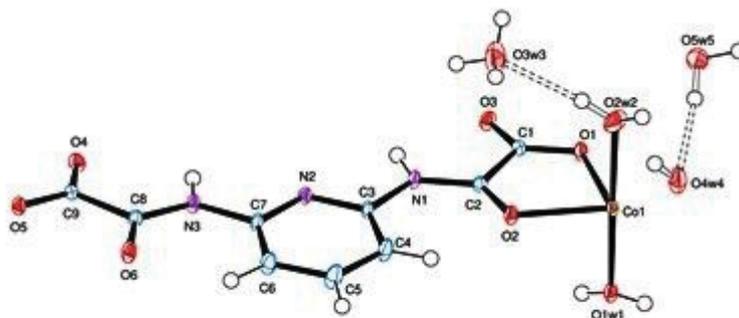
Figura 28. Representação da cadeia (a) e das interações de hidrogênio entre as cadeias vizinhas (b) do produto cristalino **My-Co-c₁**.



Fonte: A autora (2022).

Na estrutura de **My-Co-c₂** existem duas moléculas de água de complexação e cinco moléculas de água de cristalização (Figura 30) e uma maior quantidade de pontos de interação de ligações de hidrogênio que envolvem todas as moléculas de água de cristalização com os nitrogênios das amidas, com os oxigênios da carbonila não complexada e as águas complexadas. Estas interações intermoleculares de forças moderadas levam a uma estrutura supramolecular tridimensional. A Tabela 10 contém as distâncias e ângulos dos átomos que realizam ligação de hidrogênio e, abaixo, a Figura 29 representa a unidade mínima do **My-Co-c₂** com os átomos numerados.

Figura 29. Representação do diagrama orpex da unidade mínima do produto **My-Co-c₂** com numeração dos átomos presentes na estrutura.



Fonte: A autora (2022).

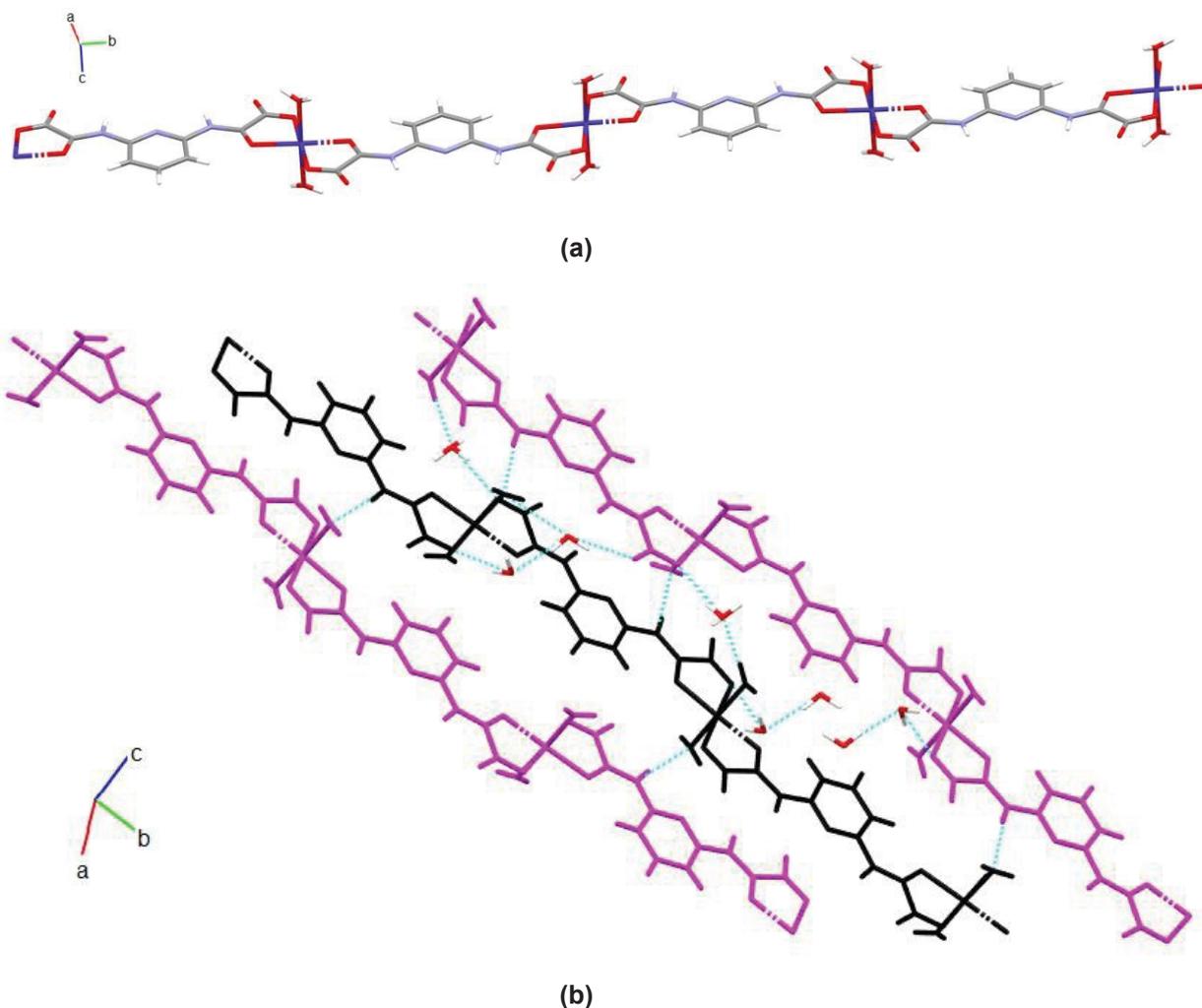
Tabela 10. Tabela com distâncias entre átomos formadores de ligações de hidrogênio em angstroms (Å) e ângulos em graus (°) do produto **My-Co-c₁**.

<i>D-H...A</i>	<i>d(D-H)</i>	<i>d(H...A)</i>	<i>d(D...A)</i>	$\angle(DHA)$
<i>C(4)-H(1)...O(2)</i>	0.95(2)	2.199(19)	2.8260(17)	122.6(14)
<i>C(6)-H(3)...O(6)</i>	0.975(19)	2.183(19)	2.8175(17)	121.4(14)
<i>N(1)-H(4)...O(1W1)#4</i>	0.84(2)	2.13(2)	2.9313(14)	160.5(17)
<i>N(3)-H(5)...O(5W5)#5</i>	0.849(19)	2.223(19)	3.0720(15)	178.1(17)
<i>O(1W1)-H(1W1)...O(3)#2</i>	0.82(2)	1.93(2)	2.7372(13)	166(2)
<i>O(1W1)-H(2W1)...O(5W5)#2</i>	0.80(2)	2.28(2)	3.0368(15)	157.7(19)
<i>O(2W2)-H(1W2)...O(4)#6</i>	0.81(2)	1.94(2)	2.7281(15)	162(2)
<i>O(2W2)-H(2W2)...O(3W3)</i>	0.82(2)	1.95(3)	2.7618(18)	170(2)
<i>O(3W3)-H(1W3)...O(3W3)#7</i>	0.810(19)	2.06(3)	2.818(3)	155(5)
<i>O(3W3)-H(2W3)...O(5)#8</i>	0.836(16)	2.058(17)	2.8714(15)	164(2)
<i>O(3W3)-H(3W3)...O(3W3)#9</i>	0.84(2)	2.37(5)	3.140(3)	154(9)
<i>O(4W4)-H(1W4)...O(1)</i>	0.85(2)	2.01(2)	2.8199(15)	160(2)
<i>O(5W5)-H(1W5)...O(4)#5</i>	0.87(3)	2.05(3)	2.8388(14)	151(2)
<i>O(5W5)-H(2W5)...O(4W4)</i>	0.87(3)	1.97(3)	2.8303(12)	170(2)

*D – átomo pertencente à unidade dimérica; A – átomo vizinho à unidade dimérica que realiza ligação de hidrogênio.

Fonte: A autora (2022).

Figura 30. Representação da organização da cadeia (a) e das ligações de hidrogênio entre as cadeias no plano bc (b) do produto cristalino **My-Co-c₂**.

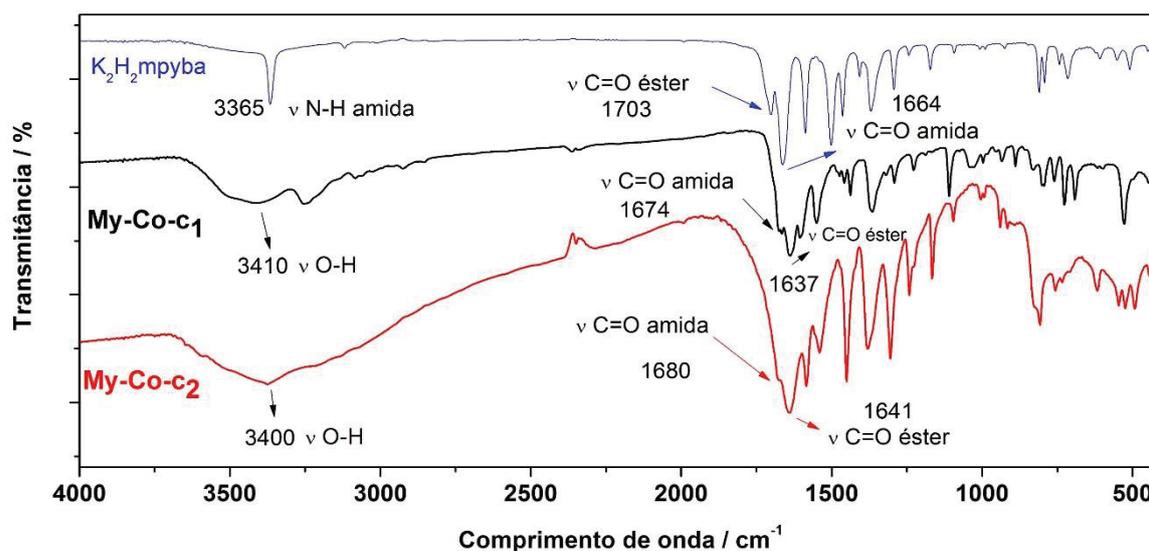


Fonte: A autora (2022).

4.1.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF)

A seguir, na Figura 31, são apresentados os gráficos de absorção na região do infravermelho do produto cristalino **My-Co-c₁** obtido pela síntese 1 e **My-Co-c₂** obtido pela síntese 5. O espectro obtido de **My-Co-c₂** obtido pela síntese 5 pode apresentar diferenças com relação ao obtido de **My-Co-c₁** por causa da presença de uma certa quantidade produto policristalino que foi difícil de separar do produto cristalino pois ambos foram formados juntos nas paredes da placa de petri.

Figura 31. Espectros de absorção na região do infravermelho do ligante K_2H_2mpyba dos produtos cristalinos **My-Co-c₁** e **My-Co-c₂**.



Fonte: A autora (2022)

As tentativas de atribuição, bem como as bandas observadas estão presentes na Tabela 11.

Tabela 11. Tentativas de atribuições das bandas presentes no espectro do produto **My-Co-c**.

Tentativa de atribuições	Número de onda / cm^{-1}	
	My-Co-c₁	My-Co-c₂
ν O-H	3410	3400
ν N-H de amida	3257	3217
ν C-H aromático	3084	-
ν C=O éster	1637	1641
ν C=O amida	1674	1680
ν C=C anel aromático	1606, 1552, 1436	1583, 1539, 1450
ν C-N	1365	1379
ν C-O	1110	1166
Deformação C-H anel aromático	995, 727	993, 758
C=C de flexão aromático	526	523

Fonte: A autora (2022)

Nos espectros dos produtos cristalino **My-Co-c₁** e **My-Co-c₂** percebe-se o aparecimento de uma banda larga em 3410 e 3375 cm⁻¹, respectivamente, referentes ao estiramento OH devido à água de hidratação. A presença da vibração do estiramento N-H evidencia a que o ligante está protonado. Houve também o deslocamento da banda em 1703 e 1664 cm⁻¹, presentes no pré-ligante, para valores de 1637 e 1641 cm⁻¹ correspondentes às carbonilas do éster e para 1674 e 1680 cm⁻¹ correspondentes às carbonilas da amida, respectivamente, evidenciando a coordenação destas com o íon metálico. Os espectros também apresentam as bandas correspondentes aos estiramentos característicos de sistemas aromáticos com bandas entre 1436 e 1606 cm⁻¹.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS FORMADOS COM O LIGANTE K₂H₂mpba e OS SAIS METÁLICOS COBALTO(II), COBRE (II), FERRO(II), MANGANÊS(II) E NÍQUEL (II)

4.2.1 Difração de Raios X de monocristal

Os produtos obtidos das sínteses do procedimento **6 (M-Mn-c, M-Fe-c, M-Co-c e M-Ni-c)** foram adequados para o experimento de difração de raios X e a elucidação das estruturas mostrou que são isoestruturais.

Os dados cristalográficos indicam a formação de um complexo de carga bivalente negativa que apresenta dois íons metálicos coordenados a 3 ligantes H₂mpba²⁻ em uma geometria octaédrica distorcida. O balanço da carga é feito pela presença de dois cátions PPh₄⁺ e a estrutura também apresenta duas moléculas de DMSO e quatro moléculas de água de cristalização. Os compostos pertencem ao sistema cristalino monoclinico e grupo de espaço C2/c. As principais informações sobre as condições da coleta de dados e do refinamento da estrutura podem ser visualizadas na Tabela 12.

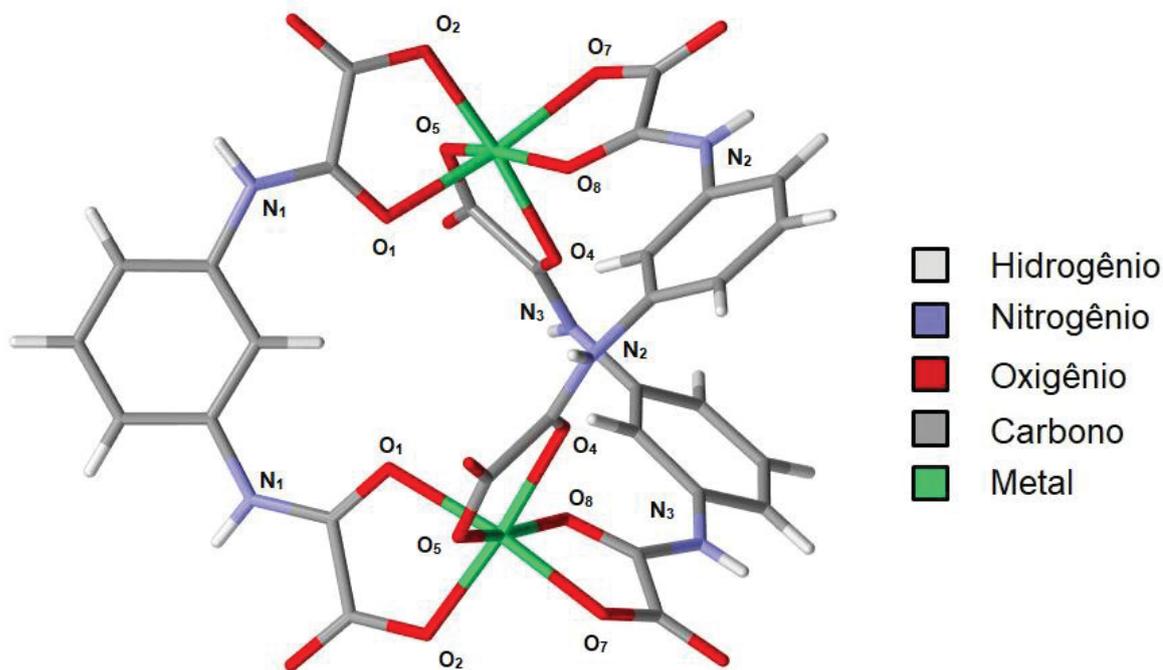
Tabela 12. Dados de coleta e condições de refinamento dos compostos M-Co-c, M-Fe-c, M-Mn-c e M-Ni-c.

	M-Co-c	M-Fe-c	M-Mn-c	M-Ni-c
Fórmula	C ₈₂ H ₇₈ Co ₂ N ₆ O ₂₄ P ₂ S ₂	C ₈₂ H ₇₈ Fe ₂ N ₆ O ₂₄ P ₂ S ₂	C ₈₂ H ₇₈ Mn ₂ N ₆ O ₂₄ P ₂ S ₂	C ₈₂ H ₇₈ Ni ₂ N ₆ O ₂₄ P ₂ S ₂
Massa molar/ g mol ⁻¹	1775,42	1769,26	1767,44	1774,98
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo de espaço	C2/c	C2/c	C2/c	C2/c
a/Å	22,8203(11)	22,4884(17)	22,6573(11)	22,6457(16)
b/Å	18,9546(8)	18,9843(15)	19,1337(10)	18,8258(13)
c/Å	18,8524(8)	18,8967(15)	18,9966(10)	18,8073(11)
Volume/Å ³	7940,7(6)	7855,6(11)	8045,2(7)	7787,0(9)
α°	90	90	90	90
β°	103,153(2)	103,162(3)	102,338(2)	103,785(3)
γ°	90	90	90	90
Z	4	4	4	4
Coefficiente de absorção/ mm ⁻¹	0,594	0,548	0,488	0,663
Densidade/g cm ⁻³	1,459	1,496	1,459	1,514
Temperatura/K	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
μ(Mo-Kα)/ mm ⁻¹	0,711	0,548	0,488	0,663
Nº. parâmetros	3680	3672	3664	3688
Qualidade do ajuste contra F ²	1,040	1,044	1,037	1,052
Ra, wRb [I > 2σ]	0,049; 0,114	0,049; 0,116	0,038; 0,094	0,045; 0,095
Ra, wRb (todos dados)	0,081; 0,124	0,077; 0,127	0,052; 0,099	0,073; 0,104
max e min pico de difração/ eÅ ⁻³	0,81 e -0,72	0,99 e -0,86	0,53 e -0,51	0,73 e -0,79

Fonte: A autora (2022).

A Figura 32, representada abaixo, mostra a estrutura para o íon-complexo [M₂(H₂mpba)₃]²⁻, onde M representa os íons metálicos Co²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺.

Figura 32. Representação da estrutura $[M_2(H_2mpba)_3]^{2-}$, onde $M = Co^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}$. Os cátions e as moléculas de cristalização foram omitidos para melhor visualização.



Fonte: A autora (2022)

Na Tabela 13 são mostrados os ângulos de mordida (O1-M-O2, O4-M-O5 e O7-M-O8) do oxamato com os diferentes metais (Co, Fe, Mn e Ni). Também são mostrados os ângulos formados entre os oxigênios presentes no mesmo eixo: O1 e O7; O2 e O4; O8 e O5. As distâncias de ligação com o metal são mostradas na Tabela 14.

Tabela 13. Ângulos em graus de mordida formados entre os oxigênios coordenados ao metal e entre os oxigênios do mesmo eixo.

Átomos			Ângulo/ °			
			M-Co-c	M-Fe-c	M-Mn-c	M-Ni-c
O1	M	76,1	74,2	79,6	74,2	76,1
O4	M	77,1	75,4	80,9	75,4	77,1
O7	M	77,4	75,9	80,8	75,9	77,4
O1	M	171,7	169,2	171,3	169,2	171,7
O2	M	168,3	158,8	173,9	158,8	168,3
O8	M	161,0	166,7	166,7	166,7	161,0

Fonte: A autora (2022)

Tabela 14. Comprimentos de ligação formados entre os oxigênios coordenados ao metal.

Átomo	Comprimento da ligação / Å			
	M-Co-c	M-Fe-c	M-Mn-c	M-Ni-c
O1	2,07	2,09	2,14	2,12
O2	2,17	2,21	2,28	2,04
O4	2,14	2,07	2,13	2,09
O5	2,05	2,19	2,24	2,02
O7	2,10	2,10	2,20	2,04
O8	2,08	2,15	2,14	2,07

Fonte: A autora (2022)

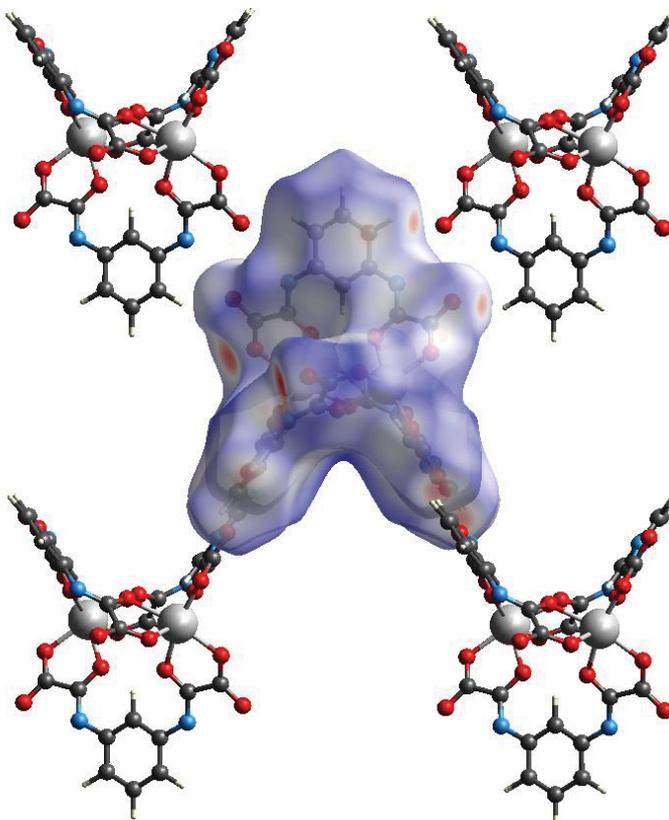
Na Tabela 13 pode-se observar que os ângulos que envolvem o ligante oxamato e centro metálico são menores que 90° e os ângulos formados entre os oxigênios pertencentes ao mesmo eixo são menores que 180° . Isso ocorre devido à coordenação bidentada do ligante oxamato, que forma um anel de 5 membros com o metal e força um ângulo menor que 90° . Na tabela 14 observa-se a presença de ligações de comprimentos diferentes entre o metal e os oxigênios do ligante coordenados a ele, sendo assim a geometria em torno dos átomos metálicos pode ser descrita como octaédrica distorcida.

4.2.2 Estudo da Superfície de Hirshfeld

O estudo do empacotamento foi realizado através da superfície de Hirshfeld (HS) utilizando o programa CrystallExplorer 17. O mapeamento d_{norm} foi realizado para os produtos cristalinos **M-Co-c**, **M-Fe-c**, **M-Mn-c** e **M-Ni-c** e nele é possível observar regiões vermelhas mais ou menos acentuadas, que mostram a presença de interações mais intensas.

As unidades binucleares se conectam devido a existência de interações eletrostáticas que ocorrem entre o oxigênio carboxílico do oxamato e o esqueleto do anel aromático. Existem oito pontos de interação entre quatro unidades diméricas vizinhas a uma unidade dimérica central, como é representado na Figura 33.

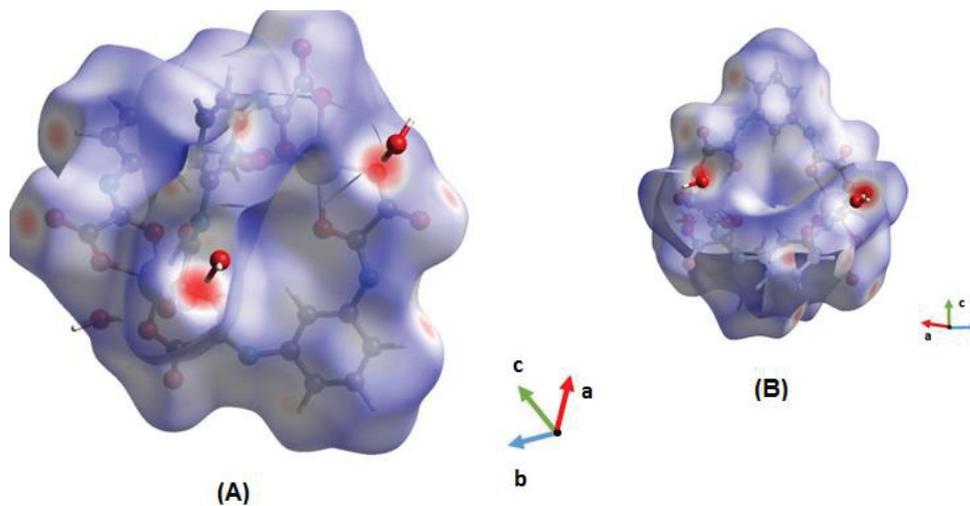
Figura 33. Representação esquemática das interações eletrostáticas (regiões vermelhas) observadas entre uma unidade dimérica central do complexo $[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{mpba})_3]^{2-}$ e as unidades vizinhas, onde $\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$.



Fonte: A autora (2022)

Além das interações eletrostáticas, há ligações de hidrogênio formadas entre os mesmos oxigênios das carboxilas e o hidrogênio ligado ao nitrogênio da amida das unidades diméricas vizinhas. Pode-se observar na Figura 34 (A) e (B) que há quatro moléculas de água de cristalização realizando ligação de hidrogênio, neste caso, com a carboxila não complexada.

Figura 34. Representação esquemática das regiões de interações de hidrogênio observadas entre uma unidade dimérica central do complexo $[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{mpba})_3]^{2-}$ e as moléculas de água vizinhas, onde $\text{M} = \text{Co}^{2+}$, Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} .



Fonte: A autora (2022)

A Tabela 15 mostra as distâncias $\text{N}\cdots\text{O}$ da unidade dimérica central e os ângulos das ligações de hidrogênio formados entre os átomos $\text{N-H}\cdots\text{O}$ dos ligantes mpba adjacentes para os produtos **M-Co-c**, **M-Fe-c**, **M-Mn-c** e **M-Ni-c**. Pode-se observar que as distâncias têm valores entre 2.7-3.1 Å e os ângulos estão entre 112-172 graus, caracterizando interações de força moderada. Ainda na Tabela 15 observa-se as distâncias de interação entre o oxigênio da carboxila e o hidrogênio da molécula de água e o ângulo formado entre os átomos $\text{O-H}\cdots\text{O}$ que estão entre 2.4-2.8 Å e entre 148-167 graus, respectivamente, mostrando que a força das ligações de hidrogênio formadas neste caso também é moderada.

Tabela 15. Tabela com distâncias entre átomos formadores de ligações de hidrogênio em angstroms (Å) e ângulos em graus (°) para os produtos **M-Co-c**, **M-Fe-c**, **M-Mn-c** e **M-Ni-c**.

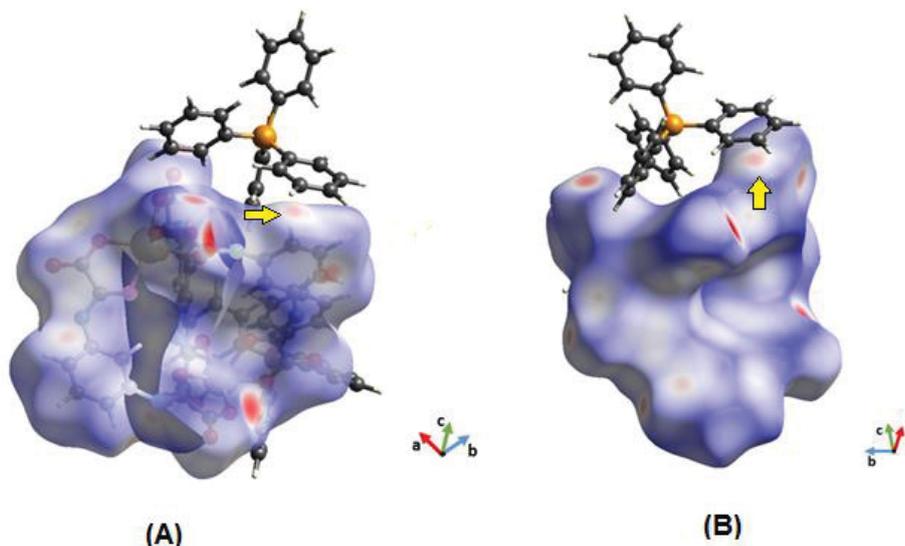
Complexo	D-H...A*	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
Fe	N(1)-H(1)...O(20)	0.78(3)	2.20(3)	2.960(3)	164(3)
	N(2)-H(2)...O(9)	0.80(3)	2.23(3)	2.994(3)	159(3)
	N(3)-H(3)...O(6)	0.79(3)	2.25(3)	2.673(3)	114(2)
	O(20)-H(20A)...O(5)	0.85(4)	2.03(4)	2.787(3)	148(3)
	O(11A)-H(30A)...O(10B)	0.85(5)	1.61(5)	2.452(19)	166(4)
Mn	N(1)-H(1)...O(11)	0.81(2)	2.21(2)	3.005(2)	166(2)
	N(2)-H(2)...O(6)#2	0.80(3)	2.23(3)	3.007(2)	165(2)
	N(3)-H(3)...O(9)	0.84(2)	2.24(2)	2.6689(19)	111.6(17)
	O(11)-H(11A)...O(5)	0.836(17)	2.05(2)	2.795(2)	148(3)
Ni	N(1)-H(1)...O(10)	0.78(3)	2.13(3)	2.913(3)	172(3)
	N(2)-H(2)...O(9)#2	0.80(3)	2.24(3)	3.009(3)	161(3)
	N(3)-H(3)...O(6)#3	0.87(3)	2.26(3)	3.093(3)	160(3)
	O(10)-H(10A)...O(11)	0.80(4)	2.05(4)	2.761(3)	149(4)
Co	N(1)-H(1)...O(11)	0.76(4)	2.21(4)	2.955(5)	168(4)
	N(2)-H(2)...O(9)	0.81(4)	2.27(4)	2.708(4)	114(3)
	N(3)-H(3)...O(6)#3	0.80(4)	2.36(4)	3.101(4)	155(3)
	O(11)-H(20B)...O(5)	0.85(2)	2.00(3)	2.770(5)	150(6)
	O(12)-H(30A)...O(10A)	0.88(2)	1.97(4)	2.84(3)	167(8)

*D – átomo pertencente à unidade dimérica; A – átomo vizinho à unidade dimérica que realiza ligação de hidrogênio.

Fonte: A autora (2022).

Também é possível observar na superfície de Hirshfeld duas regiões de interação π - π em T entre o anel do contraíon tetrafenilfosfônio e a unidade dimérica (Figura 35).

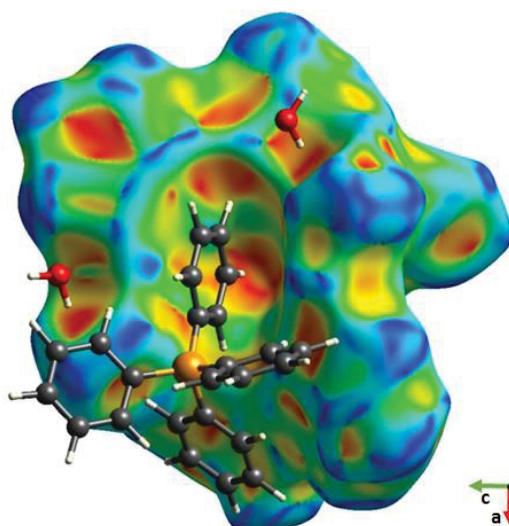
Figura 35. Representação esquemática das interações π - π em T entre o anel de benzeno do contraíon tetrafenilfosfônio e uma unidade dimérica central do complexo $[M_2(H_2mpba)_3]^{2-}$, onde $M = Co^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}$.



Fonte: A autora (2022).

Através do shape index (S), mostrado na Figura 36, é possível observar uma região nas cores vermelho e amarelo onde o contra-íon de tetrafenilfosfônio possui uma proximidade maior com a unidade dimérica $[M_2(H_2mpba)_3]^{2-}$.

Figura 36. Representação do shape index (S) entre o contraíon tetrafenilfosfônio e uma unidade dimérica central do complexo $[Mn_2(H_2mpba)_3]^{2-}$.

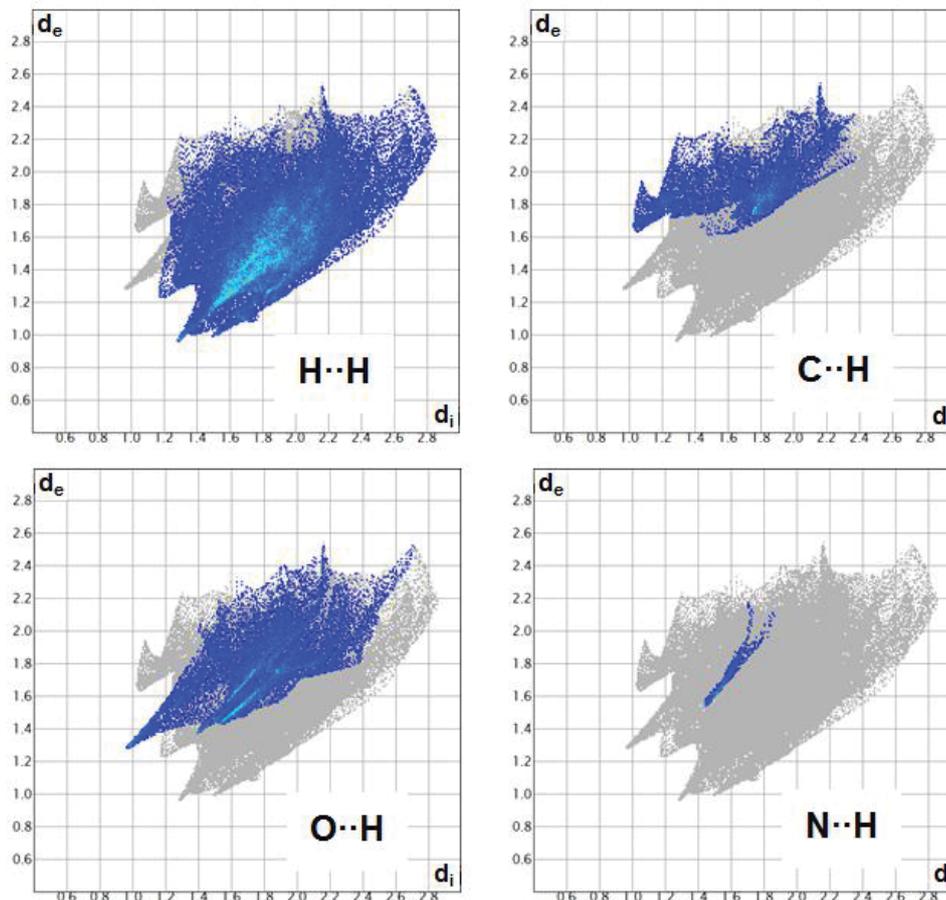


Fonte: A autora (2022).

O *fingerprint* para o produto cristalino **M-Co-c** é mostrado separadamente na Figura 37 para melhor visualização de d_i e d_e e da contribuição individual de cada interação. Nela pode-se observar que não há regiões de alto contato entre a superfície de Hirshfeld de uma unidade dimérica central e os átomos próximos a ela, pois a cor que aparece nas plotagens é somente a azul. As maiores contribuições das interações individuais são entre

H··H e H··O, que aparecem em maior área na plotagem. As interações H··O são as que possuem valores menores para os pares d_i e d_e .

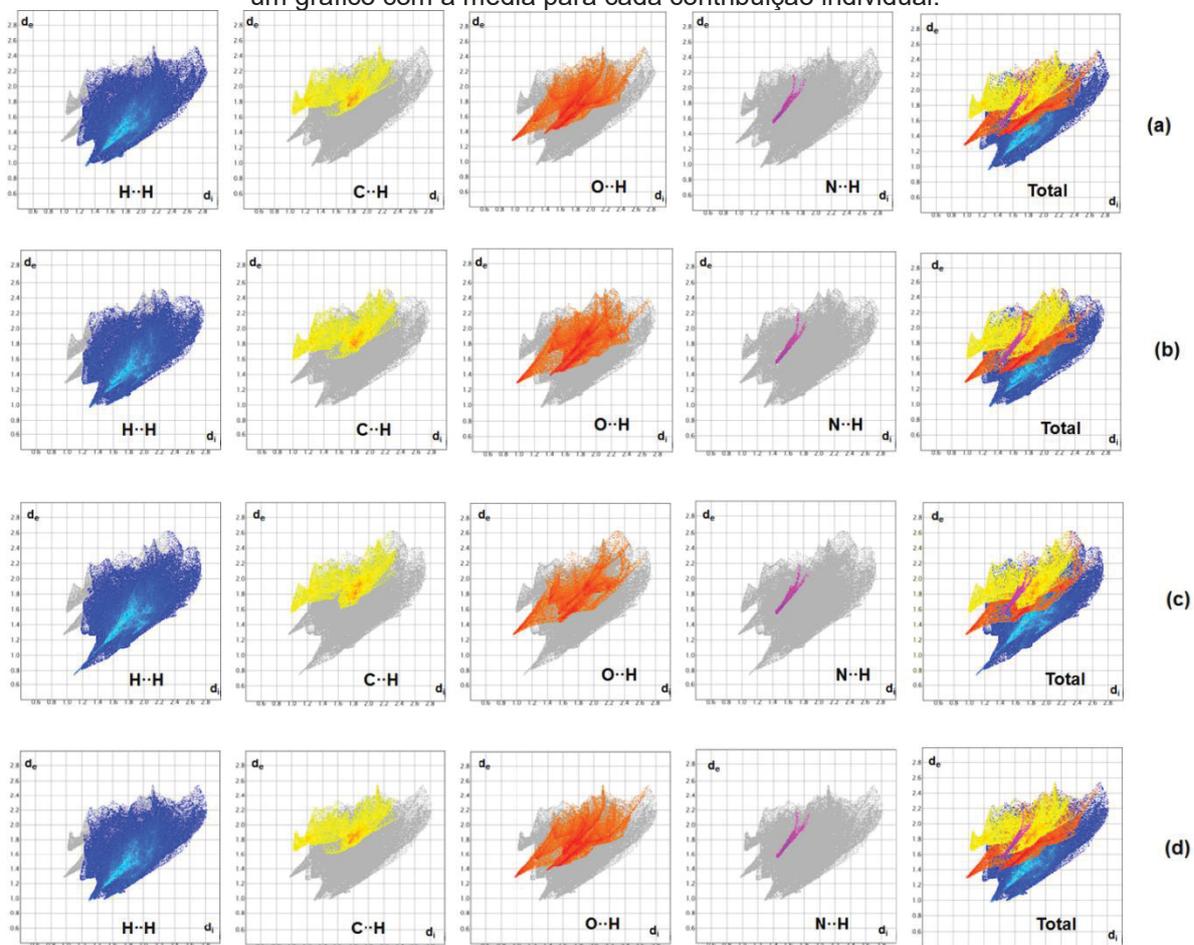
Figura 37. *Fingerprints* para superfícies geradas sobre o contraíon e as moléculas de água de cristalização do produto cristalino M-Co-c.



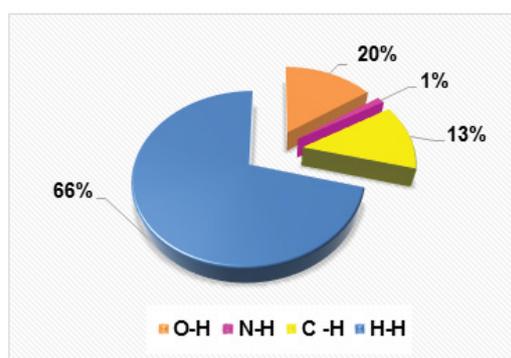
Fonte: A autora (2022).

Os *fingerprints*, mostrados na Figura 38, mostram as porcentagens de contribuições individuais de cada tipo de interação na composição da superfície dos produtos cristalinos **M-Mn-c**, **M-Fe-c**, **M-Co-c** e **M-Ni-c**. As plotagens são mostradas juntas a quesito de comparação entre as estruturas cristalinas. Além disso, as interações individuais são separadas por cor, sendo entre H··H a cor azul, H··C a cor amarela, H··O a cor laranja e H··N a cor violeta. A contribuição total representa a somatória das contribuições totais tendo, então, todas as cores listadas anteriormente.

Figura 38. *Fingerprints* para superfícies geradas sobre o contraíon e as moléculas de água de cristalização dos produtos cristalinos M-Co-c em (a), M-Fe-c em (b), M-Mn-c em (c) e M-Ni-c em (d) de contribuição individual e total, respectivamente. Em (e) são mostradas as porcentagens de contribuições individuais de cada tipo de interação na superfície de cada produto cristalino e em (f) um gráfico com a média para cada contribuição individual.



Complexo	Porcentagem de contribuição individual			
	O··H	N··H	C··H	H··H
M-Mn-c	15,2	1,20	12,7	70,9
M-Co-c	22,0	1,10	12,2	64,7
M-Fe-c	21,9	1,10	12,9	64,0
M-Ni-c	22,0	1,10	12,4	64,6
Média	20,3	1,10	12,6	66,1



(e)

(f)

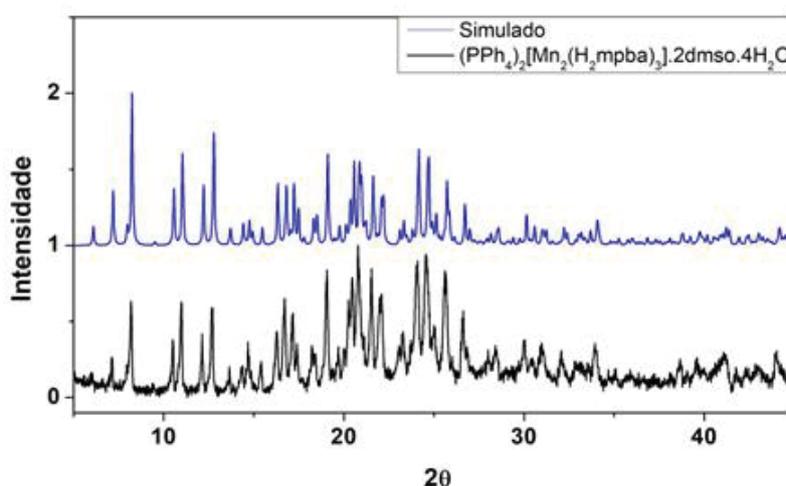
Fonte: A autora (2022).

É possível observar uma grande similaridade entre todas as superfícies geradas pelas unidades diméricas, esta constatação é importante para mostrar que os íon-complexos interagem de maneira similar com as espécies presentes ao seu redor.

4.2.3 Difração de Raios X de pó

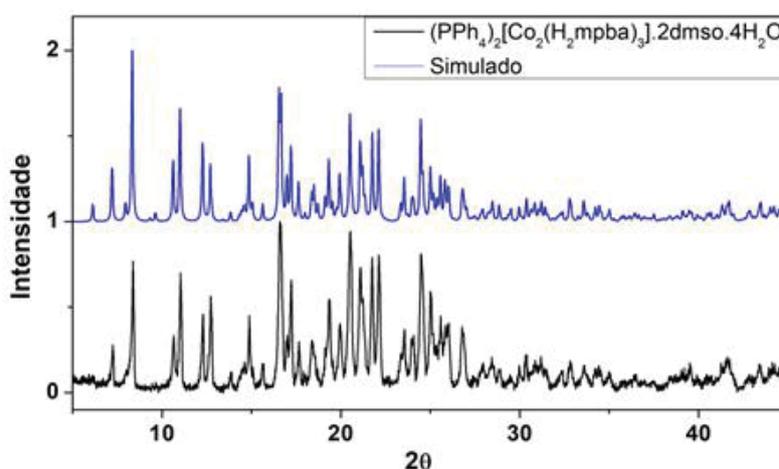
As medidas de difração de Raios X de pó dos produtos **M-Co-p**, **M-Mn-p**, **M-Ni-p** foram comparados com os difratogramas simulados a partir das medidas de Raios X de monocristal dos compostos cristalinos **M-Co-c**, **M-Mn-c** e **M-Ni-c** a fim de se verificar a equivalência do produto policristalino (Figuras 39-41). O resultado da difração de Raios X de **M-Fe-p** mostrou que a amostra é amorfa e, portanto, não foi possível se comparar com o simulado do produto cristalino.

Figura 39. Comparação entre o padrão de difração de Raios X do produto não cristalino M-Mn-p (preto) com a simulação obtida a partir do produto cristalino M-Mn-c (azul).



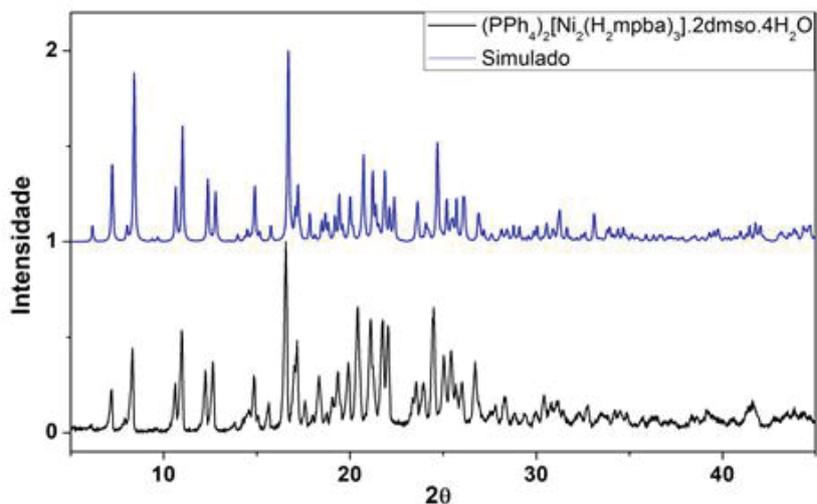
Fonte: A autora (2022).

Figura 40. Comparação entre o padrão de difração de Raios X do produto não cristalino M-Co-p (preto) com a simulação obtida a partir do produto cristalino M-Co-c (azul).



Fonte: A autora (2022).

Figura 41. Comparação entre o padrão de difração de Raios X do produto não cristalino M-Ni-p (preto) com a simulação obtida a partir do produto cristalino M-Ni-c (azul).

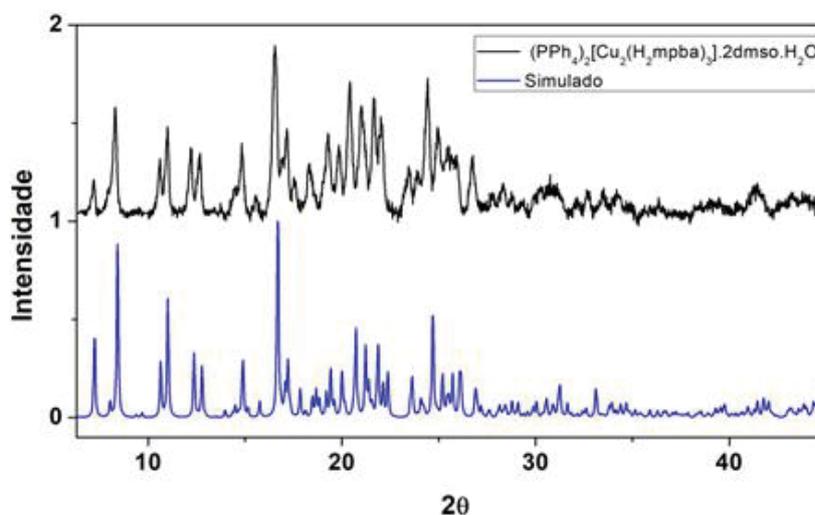


Fonte: A autora (2022).

A partir dos gráficos de difração de Raios X de pó é possível observar que há uma boa concordância entre o padrão de difração experimental e o simulado. Desta maneira podemos confirmar que os produtos policristalinos são equivalentes aos produtos cristalinos.

O gráfico de difração de Raios X de pó realizado com a amostra do produto **M-Cu-p** está representado na Figura 42 e apesar de não ser possível a comparação com o simulado do produto cristalino **M-Cu-c** (pois não foi possível elucidar sua estrutura pela técnica de DRX de monocrystal) ele foi comparado com o simulado do produto cristalino do **M-Ni-c**.

Figura 42. Comparação entre o padrão de difração de Raios X do produto não cristalino M-Cu-p (preto) com a simulação obtida a partir do produto cristalino M-Ni-c (azul).



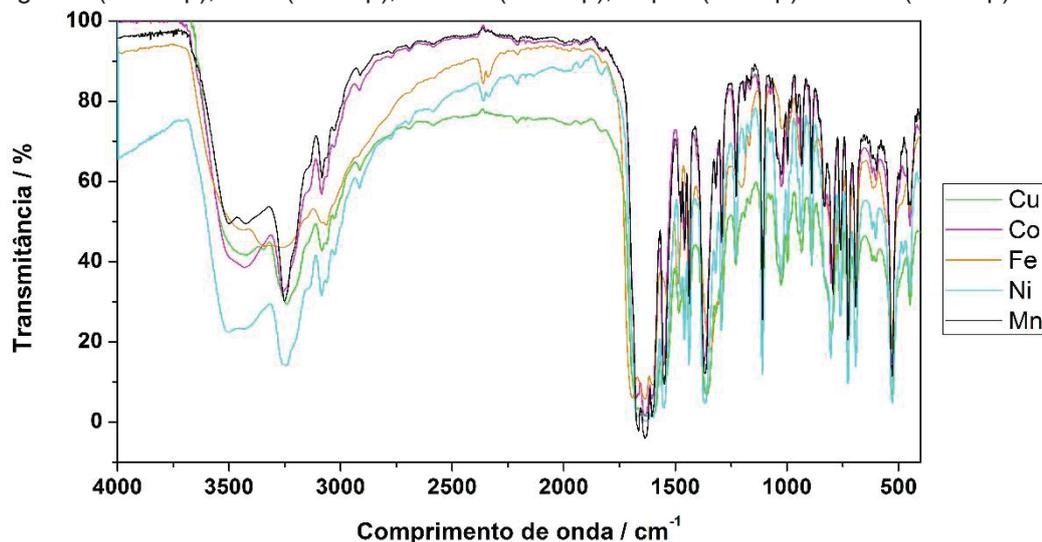
Fonte: A autora (2022).

Na Figura 43 se observa a compatibilidade dos picos entre o produto cristalino **M-Ni-c** e policristalino **M-Cu-p**, sugerindo que o complexo de Cu também deve ser isoestrutural ao de Ni e, portanto, aos demais.

4.2.4 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF)

A seguir (Figura 43) estão os gráficos de absorção na região do infravermelho dos produtos policristalinos de manganês (**M-Mn-p**), ferro (**M-Fe-p**), cobalto (**M-Co-p**), níquel (**M-Ni-p**) e cobre (**M-Cu-p**) obtidos pela síntese **8**. Os espectros individuais estão presentes no Anexo I.

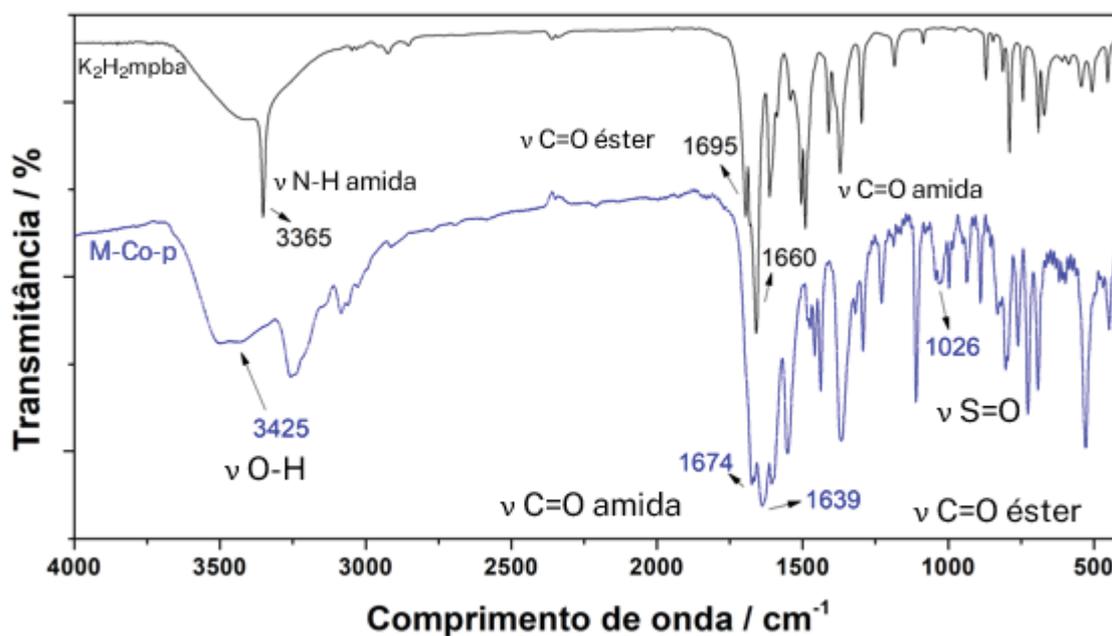
Figura 43. Espectros de absorção na região do infravermelho dos produtos policristalinos de manganês (M-Mn-p), ferro (M-Fe-p), cobalto (M-Co-p), níquel (M-Ni-p) e cobre (M-Cu-p).



Fonte: A autora (2022).

Devido à semelhança dos espectros descreveremos de maneira representativa o espectro de IV do composto M-Co-p que está representado separadamente na Figura 44 para melhor visualização das bandas. Os espectros dos demais produtos estão disponíveis no Anexo I.

Figura 44. Espectro de absorção na região do infravermelho do produto M-Co-p.



Fonte: A autora (2022).

Ao se comparar os espectros dos cinco produtos observa-se grande semelhança entre eles, com pequenos deslocamentos das bandas. As tentativas de atribuição, bem como as bandas observadas estão presentes na Tabela 16.

Tabela 16. Tentativas de atribuições das bandas presentes nos espectros dos produtos M-Mn-p, M-Fe-p, M-Co-p, M-Ni-p, M-Cu-p e do ligante K₂H₂mpba.

TENTATIVA DE ATRIBUIÇÕES	NÚMERO DE ONDA / CM ⁻¹					
	M-Co-p	M-Cu-p	M-Mn-p	M-Fe-p	M-Ni-p	K ₂ H ₂ mpba
v O-H	3425	3425	3425	3450	3425	-
v N-H DE AMIDA	3255	3242	3244	3244	3251	3350
v C-H AROMÁTICO	3087	3083	3082	3083	3083	-
v C=O ÉSTER	1639	1635	1635	1633	1637	1695
v C=O AMIDA	1674	1672	1666	1695	1674	1660
v C=C ANEL AROMÁTICO	1604, 1552, 1438	1598, 1548, 1438	1602, 1550, 1438	1596, 1531, 1436	1596, 1550, 1438	1504, 1488
v C-N	1371	1361	1357	1340	1363	1369
v C-O	1110	1110	1109	1109	1110	1085
v S=O	1026	1024	1024	1026	1027	-
δ, γ C-H ANEL AROMÁTICO	997, 725	997, 727	997, 729	997, 725	995, 727	871, 788
C=C DE FLEXÃO AROMÁTICO	530	530	526	530	528	543

v = estiramento; δ = deformação angular no plano; γ = deformação angular fora do plano.

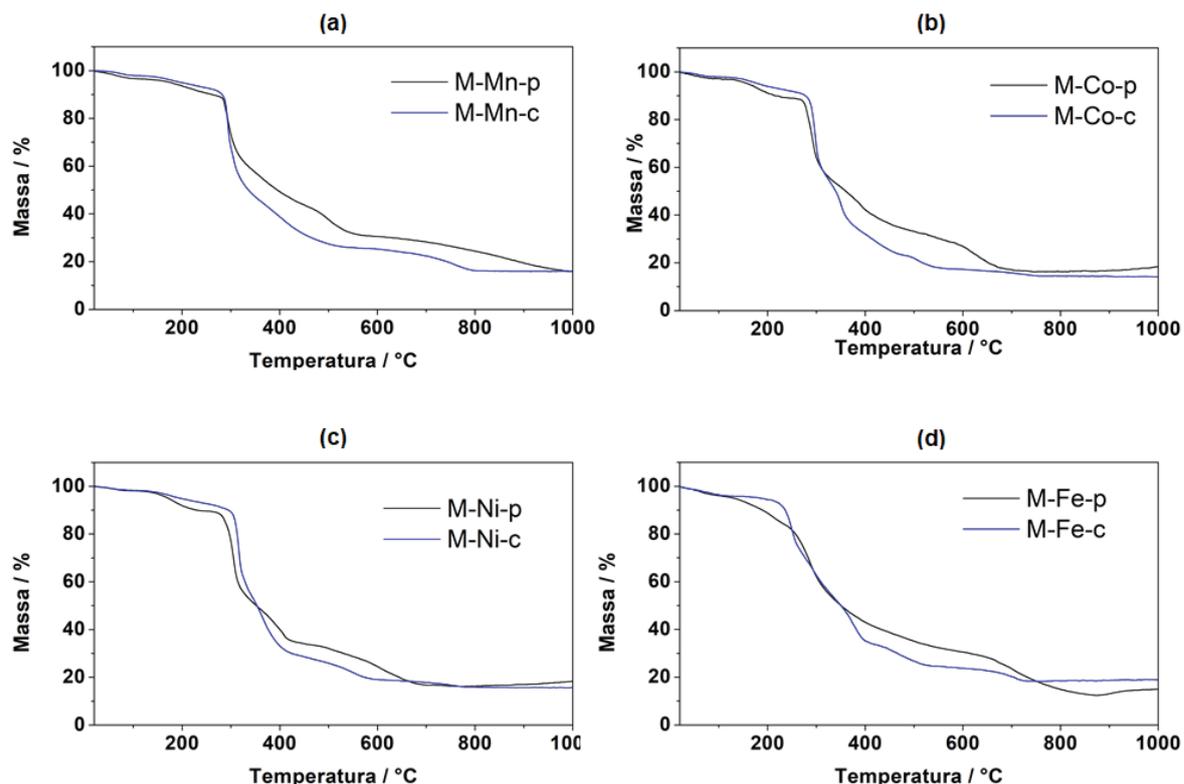
Fonte: A autora (2022).

Nos espectros dos produtos policristalinos percebe-se o aparecimento de uma banda larga em 3425 cm⁻¹ (**M-Mn-p, M-Co-p, M-Ni-p, M-Cu-p**) e 3450 cm⁻¹ (**M-Fe-p**), referente ao estiramento OH devido à água de hidratação e a presença da vibração de estiramento S=O em torno de 1026 cm⁻¹ que pode ser atribuída a moléculas DMSO de cristalização. A presença da vibração do estiramento N-H evidencia a que o ligante está protonado. Houve também o deslocamento da banda em 1695 cm⁻¹, presente no pré-ligante, para valores entre 1633 e 1639 cm⁻¹ correspondentes às carbonilas, evidenciando a coordenação destas com o íon metálico. Os espectros também apresentam as bandas correspondentes aos estiramentos característicos de sistemas aromáticos com bandas na faixa de 1500 a 1600 cm⁻¹.

4.2.5 Análise térmica e elementar

A Figura 45 mostra o gráfico das análises térmicas realizadas para **M-Mn-p**, **M-Co-p**, **M-Ni-p** e **M-Fe-p** em comparação com seus respectivos compostos cristalinos **M-Mn-c**, **M-Co-c**, **M-Ni-c** e **M-Fe-c**.

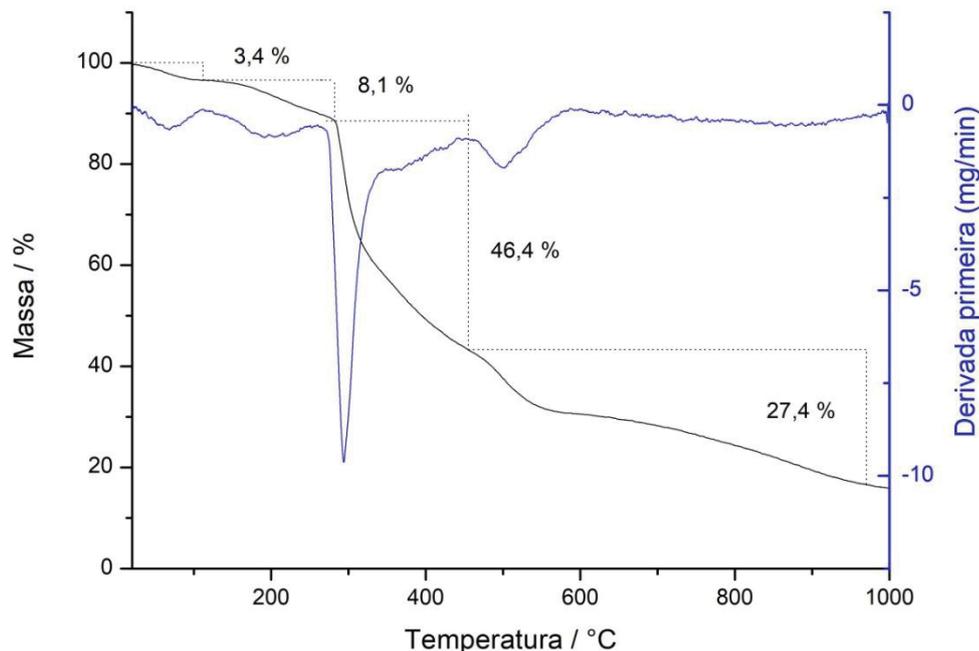
Figura 45. Curva TG dos compostos $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{mpba})_3] \cdot 2\text{DMSO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (M-Mn-c) e M-Mn-p em (a), $(\text{PPh}_4)_2[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{mpba})_3] \cdot 2\text{DMSO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (M-Co-c) e M-Co-p em (b), $(\text{PPh}_4)_2[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{mpba})_3] \cdot 2\text{DMSO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (M-Ni-c) e M-Ni-p em (c) e $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{mpba})_3] \cdot 2\text{DMSO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (M-Fe-c) e M-Fe-p em (d).



Fonte: A autora (2022).

Para todos os compostos formados foi observado um perfil parecido nas curvas das análises térmicas para os compostos cristalinos e os policristalinos. Uma diferença um pouco maior na primeira etapa de perda de massa foi observada para os produtos de Fe. Dada às semelhanças das curvas, foi assumido o mesmo número de moléculas de dimetilsulfóxido e de águas de cristalização presentes no produto cristalino para todos os compostos policristalinos conforme demonstrado nos cálculos a seguir.

Figura 46. Curva TG do composto M-Mn-p em atmosfera inerte.



Fonte: A autora (2022).

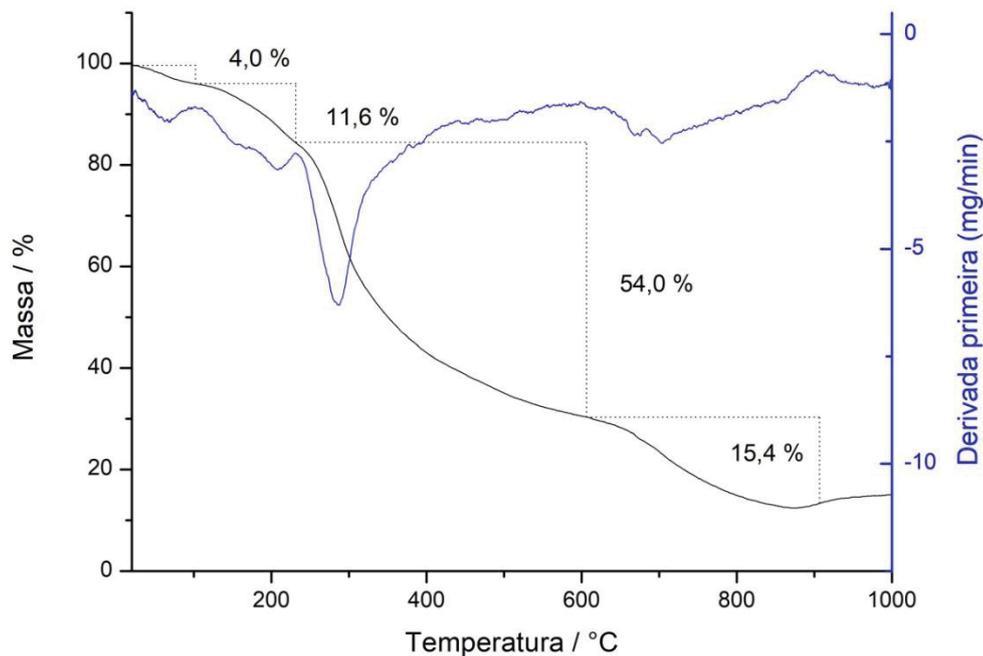
A Figura 46 mostra a curva TG do composto **M-Mn-p**, cuja massa molar é de 1767,476 g/mol para a fórmula proposta $C_{82}H_{78}Mn_2N_6O_{24}P_2S_2$. A porcentagem de perda de massa inicial entre 20,2 e 111,6 °C foi de 3,4% sendo o calculado de 4,1% para quatro moléculas de água. A segunda etapa de perda de massa é observada entre 111,6 e 282,5°C e corresponde a uma perda de massa de 8,1% que está associada à saída de duas moléculas de DMSO sendo o valor teórico calculado de 8,8%. Por fim há mais duas etapas de perda de massa que estão associadas à decomposição dos ligantes H_2mpba^{2-} e os cátions tetrafenilfosfônio somando 85,3% sendo o calculado de 83,8% indicando um resíduo de carbonato de manganês (III) de 15,9%, observado à temperatura de 1000 °C, sendo o calculado de 16,4%. A fórmula molecular proposta também se mostrou compatível com os valores das porcentagens de C, H, N e manganês (Tabela 17) obtidos das análises elementar e absorção atômica do produto policristalino M-Mn-c.

Tabela 17. Análise elementar do produto policristalino M-Mn-c.

Formula determinada		%C	%H	%N	%Mn
$C_{82}H_{78}Mn_2N_6O_{24}P_2S_2$	Calculado	55,70	4,40	4,80	6,20
MM = 1767,476 g/mol	Experimental	56,01	3,75	4,85	6,81
	Erro absoluto	0,31	0,65	0,05	0,61

Fonte: A autora (2022).

Figura 47. Curva TG do composto M-Fe-p em atmosfera inerte.



Fonte: A autora (2022).

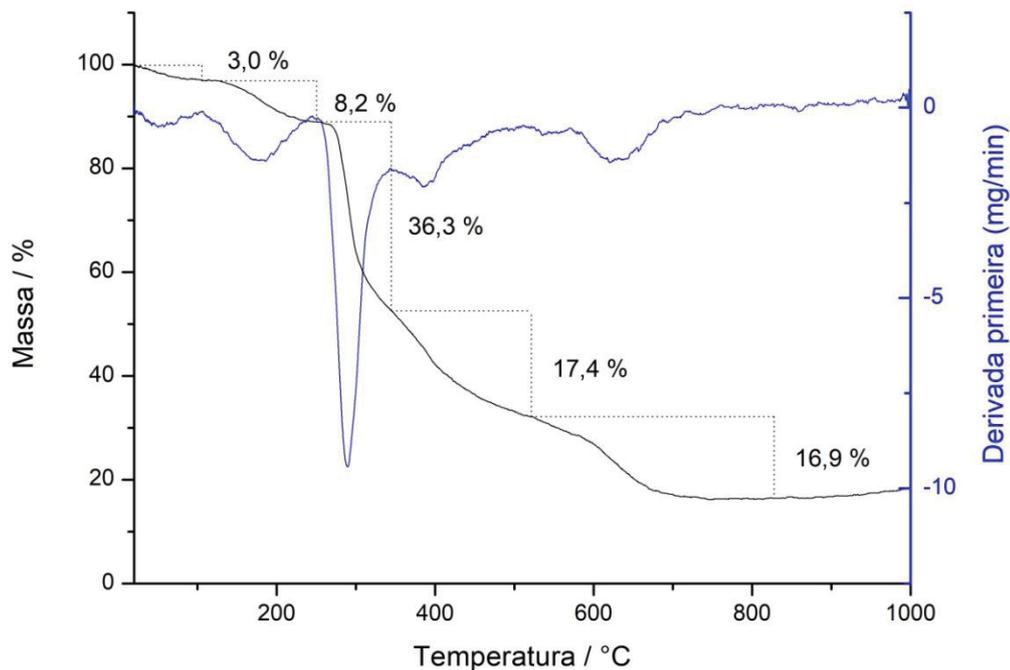
A Figura 47 mostra a curva TG do composto **M-Fe-p**, cuja massa molar é de 1769,290 g/mol para a fórmula proposta $C_{82}H_{78}Fe_2N_6O_{24}P_2S_2$. A porcentagem de perda de massa inicial entre 20,5 e 102,1 °C foi de 4,0% sendo o calculado de 4,1% para quatro moléculas de água. A segunda perda de massa é observada entre 102,1 e 231,3 °C e corresponde à perda duas moléculas de DMSO. As perdas de massa associadas aos ligantes H_2mpba e os cátions tetrafenilfosfônio ocorrem entre 231,3 e 521,2 °C e entre 521,2 e 905,4 °C, respectivamente, somando 85,0% (calculado = 83,7%). O resíduo calculado para carbonato de ferro (III) foi 16,5% sendo o observado à temperatura de 1000 °C de 15,0%. A fórmula molecular proposta se mostrou compatível com os valores das porcentagens de C, H, N e ferro (Tabela 18) obtidos das análises elementar e absorção atômica do produto policristalino M-Fe-c.

Tabela 18. Análise elementar do produto policristalino M-Fe-c.

Formula determinada		%C	%H	%N	%Fe
$C_{82}H_{78}Fe_2N_6O_{24}P_2S_2$	Calculado	55,70	4,40	4,80	6,30
MM = 1769,290 g/mol	Experimental	55,49	3,82	4,75	5,55
	Erro absoluto	0,21	0,58	0,05	0,75

Fonte: A autora (2022).

Figura 48. Curva TG do composto M-Co-p em atmosfera inerte.



Fonte: A autora (2022).

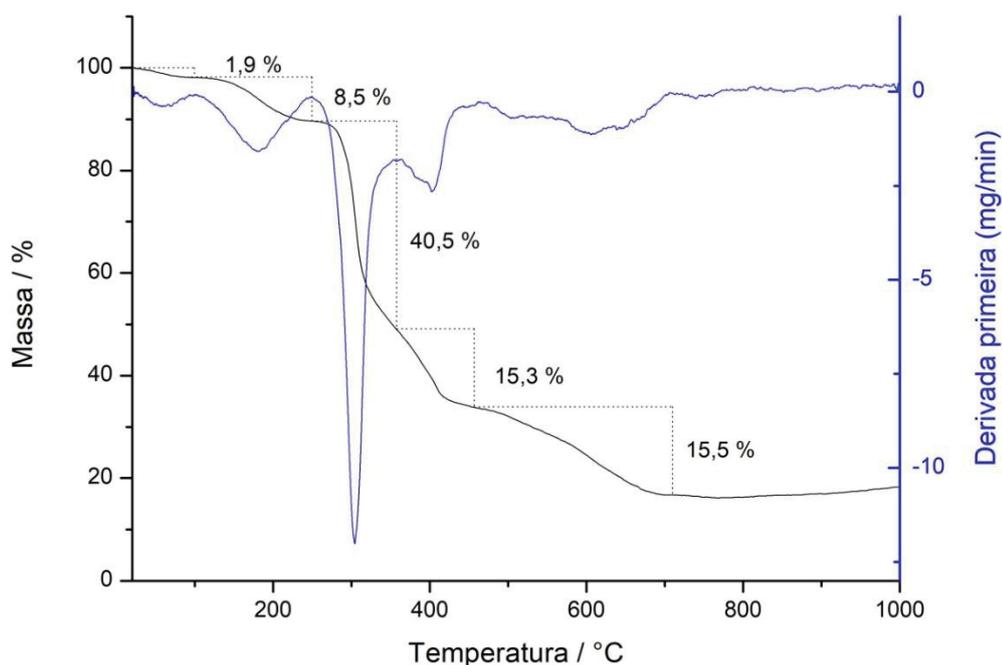
A Figura 48 mostra a curva TG do composto M-Co-p, cuja massa molar é de 1775,466 g/mol para a fórmula proposta $C_{82}H_{78}Co_2N_6O_{24}P_2S_2$. A porcentagem de perda de massa inicial entre 20,2 e 105,5 °C foi de 3,0% sendo o calculado de 4,1% para quatro moléculas de água. A segunda etapa de perda de massa é observada entre 105,5 e 250,5 °C diminuindo a massa em 8,2% que está associada à saída de duas moléculas de DMSO sendo o valor teórico calculado de 8,8%. Por fim há mais duas etapas de perda de massa que estão associadas à decomposição dos ligantes H_2mpba e os cátions tetrafenilfosfônio somando 81,8% sendo o calculado de 83,2%. O resíduo calculado de carbonato de cobalto(III) é de 16,8%, sendo o observado à temperatura de 1000 °C de 18,2%. A fórmula molecular proposta se mostrou compatível com os valores das porcentagens de C,H, N e cobalto (Tabela 19) obtidos das análises elementar e absorção atômica do produto policristalino M-Co-c.

Tabela 19. Análise elementar do produto policristalino M-Co-c.

Formula determinada		%C	%H	%N	%Co
$C_{82}H_{78}Co_2N_6O_{24}P_2S_2$	Calculado	55,50	4,40	4,70	6,60
MM = 1775,466 g/mol	Experimental	54,70	3,69	4,68	6,81
	Erro absoluto	0,80	0,71	0,02	0,21

Fonte: A autora (2022).

Figura 49. Curva TG do composto M-Ni-p em atmosfera inerte.



Fonte: A autora (2022).

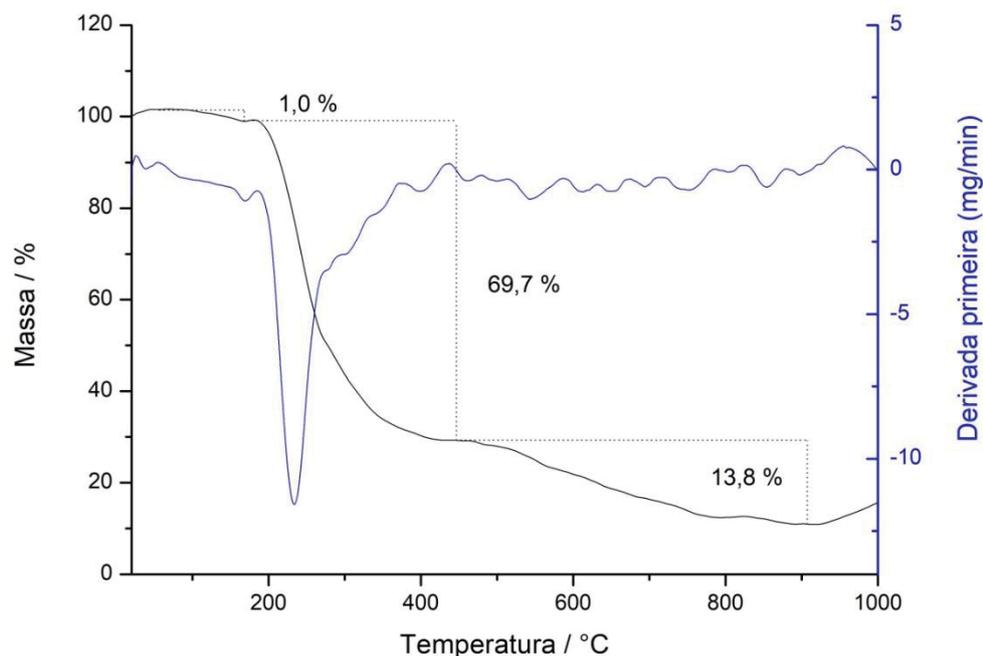
A Figura 49 mostra o gráfico TG do composto M-Ni-p, que apresenta massa molar 1738,839 g/mol para a fórmula proposta $C_{82}H_{74}Ni_2N_6O_{22}P_2S_2$. A temperatura inicial foi de 22,4 °C e a porcentagem de perda de massa inicial foi de 1,9% a 100,0 °C e depois de 8,5% a 249,0 °C diminuindo a massa em 10,4% para quatro moléculas de água e duas moléculas de DMSO sendo o calculado de 12,9%. Por fim saem os demais grupos orgânicos do H_2mpba inicialmente a 356°C, posteriormente a 455,5 °C e a 709,0 °C somando 81,7% sendo o calculado de 83,5%, o resíduo calculado para carbonato de níquel III foi de 16,8% sendo o observado à temperatura de 1000 °C de 18,3%. A decomposição da amostra ocorre em multiestágios, indicando intermediários relativamente estáveis neste complexo. A fórmula molecular proposta se mostrou compatível com os valores das porcentagens de C, H, N e níquel (Tabela 20) obtidos das análises elementar e absorção atômica do produto policristalino M-Ni-c.

Tabela 20. Análise elementar do produto policristalino M-Ni-c.

Formula determinada		%C	%H	%N	%Ni
$C_{82}H_{78}Ni_2N_6O_{24}P_2S_2$	Calculado	55,50	4,40	4,70	6,60
MM = 1738,839 g/mol	Experimental	54,68	4,24	4,75	6,90
	Erro absoluto	0,82	0,16	0,05	0,30

Fonte: A autora (2022).

Figura 50. Curva TG do composto M-Cu-p em atmosfera inerte.



Fonte: A autora (2022).

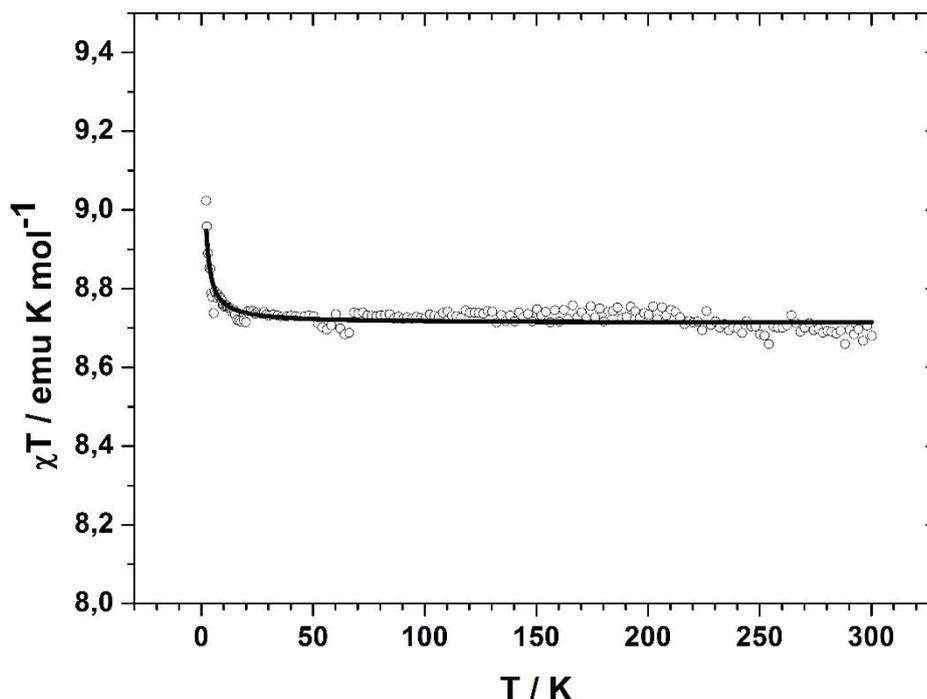
A Figura 50 mostra o gráfico TG do composto M-Cu-p, cuja fórmula proposta é $(PPh_4)_2[Cu_2(H_2mpba)_3] \cdot 2DMSO \cdot H_2O$ e apresenta massa molar 1730,646 g/mol para a fórmula proposta $C_{82}H_{72}Cu_2N_6O_{21}P_2S_2$. A temperatura inicial foi de 20,19 °C e a porcentagem de perda de massa inicial foi de 1,1% a 169,0 °C sendo o calculado de 1,0% para uma molécula de água. Depois tem a saída de grupos orgânicos a 438,0 °C com perda de massa de 69,7% e em um segundo momento a 918,0 °C com perda de massa de 13,8 %, totalizando uma perda de massa de 84,5% sendo o calculado de 83,0 %. O resíduo calculado para o carbonato de cobre II foi de 14,3% e o observado à temperatura de 1000 °C foi de 15,5%.

4.2.6 Análise magnética

Os produtos obtidos das sínteses do procedimento **6 (M-Mn-c, M-Fe-c, M-Co-c e M-Ni-c)** tiveram suas propriedades magnéticas estudadas através dos gráficos da suscetibilidade magnética molar pela temperatura em função da temperatura ($\chi_{MT} \times T$), e também através de medidas de magnetização (M) em função do campo magnético aplicado (H) (Figuras 51-57). Os resultados mostraram que o ligante é de campo fraco, sendo que todos os complexos são de spin alto.

A dependência térmica do produto $\chi_M T$ para **M-Mn-c** foi medida sob um campo aplicado de 1000 Oe e é mostrada na Figura 51, onde χ_M é a suscetibilidade molar para dois íons manganês(II). A correção diamagnética^c utilizando-se as tabelas de Pascal foi de $5,24 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Figura 51. Dependência do produto $\chi_M T$ com a temperatura para o composto **M-Mn-c**, em um campo de 1000 Oe em que os círculos representam a medida experimental e a linha cheia é o ajuste matemático.



Fonte: A autora (2022).

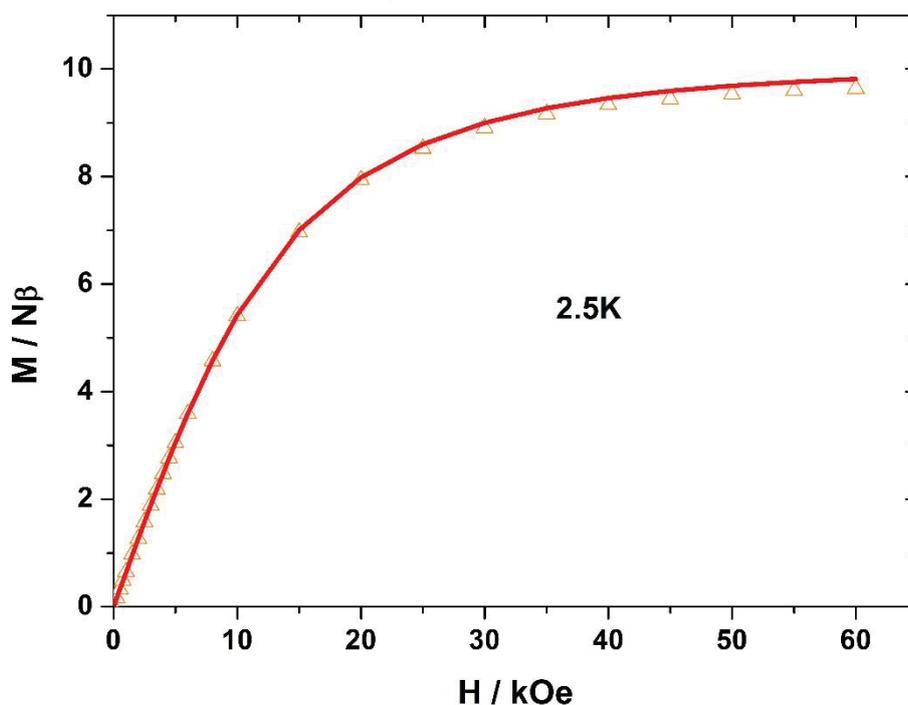
A temperatura ambiente é esperado que as interações magnéticas entre os íons metálicos sejam desprezíveis devido ao alto valor de kT , ou seja, os spins dos íons Mn(II) do composto dinuclear estão isolados. Usando-se a Equação 9 e considerando-se $g = 1,995$ e $S = 5/2$ para o íon Mn(II), $\chi_M T = 4,35 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Assim, para o complexo dinuclear $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{mpba})_3] \cdot 2\text{DMSO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ o valor esperado de $\chi_M T$ total é $2 \times 4,35 = 8,70 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, à temperatura ambiente. Observa-se o valor experimental de $8,69 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ a 300. Nesta temperatura não existe acoplamento entre os spins, ou seja, segue a Lei de Curie. Com o abaixamento da temperatura, observa-se um aumento dos valores de $\chi_M T$ somente a partir da temperatura de 4 K, o que evidencia um desvio da Lei

^c A tabela com os cálculos das correções diamagnéticas se encontram no Anexo III.

de Curie e um acoplamento ferromagnético entre os centros metálicos. Quando o sistema é resfriado, os spins dos dois íons de manganês se acoplam paralelamente ($\uparrow\uparrow$) tendendo a uma resultante ainda maior. O valor máximo de χ_{MT} registrado a 2,17 K foi de $9,02 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. O ajuste das curvas concorda bem com os dados experimentais e deles foram obtidos dos parâmetros $J = + 0,007 \text{ cm}^{-1}$ e $g = 1,995 \text{ cm}^{-1}$.

A curva da magnetização pelo campo para **M-Mn-c** é mostrada na Figura 52. O cálculo da magnetização de saturação (M_s) é realizado utilizando-se a Equação 2, considerando $g = 1,995$ $S = 5/2$ obtém-se $M_s = 4,9875N\beta$, para o dímero é $9,975N\beta$.

Figura 52. Curva de magnetização em função do campo aplicado a temperatura de 2,5 K para o composto **M-Mn-c** em que os triângulos representam a medida experimental e a linha cheia é o ajuste matemático.



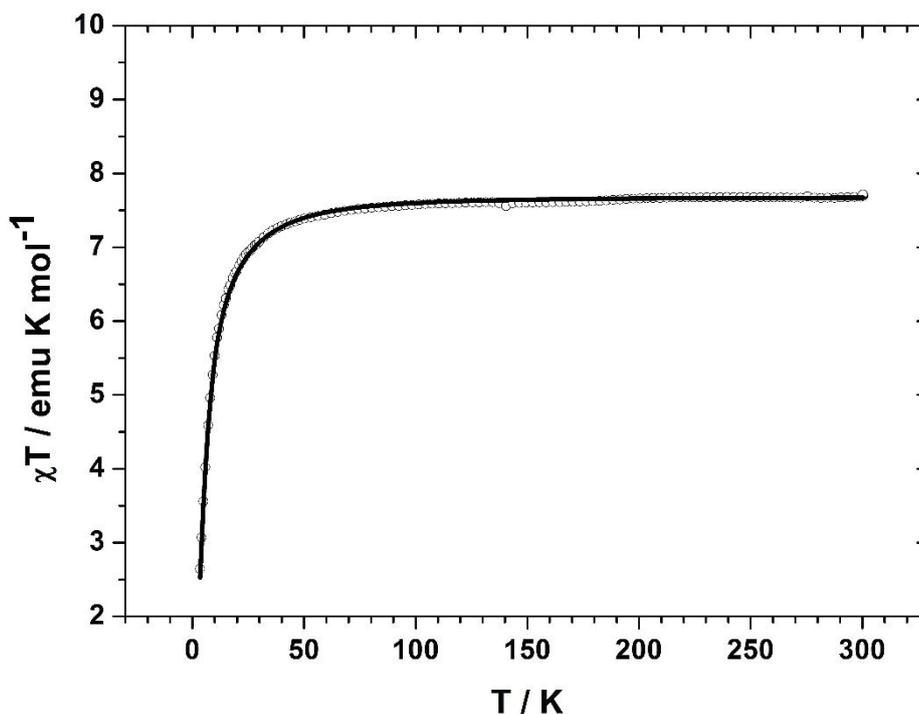
Fonte: A autora (2022).

Pode-se observar na Figura 52 que magnetização é crescente à medida que se aumenta o campo e a saturação começa a ser atingida entre 35 e 40 kOe, o valor de M_s experimental observada para esta temperatura é de $9,64 N\beta$ a 60 kOe, valor muito próximo do calculado.

A curva χ_{MT} versus T para $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{mpba})_3].2\text{DMSO}.4\text{H}_2\text{O}$, sendo χ_M a suscetibilidade magnética molar para dois íons de ferro, é mostrada na Figura 53. A correção diamagnética utilizando as tabelas de Pascal foi de $5,22 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. A

temperatura ambiente χ_{MT} é igual a $7,72 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, valor próximo do esperado para duas unidades de ferro(II) de spins isolados magneticamente, onde $\chi_{MT} = 7,66 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ para $g = 2,26$. À medida que a temperatura abaixa, este valor permanece praticamente constante até $27,9 \text{ K}$ e começa a diminuir até $2,65 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ em $3,4 \text{ K}$. Quando o sistema é resfriado, os spins dos dois íons se acoplam se acoplam antiparalelamente ($\downarrow\uparrow$) gerando uma resultante que tende a zero. Este comportamento está de acordo com um acoplamento antiferromagnético entre os centros metálicos do composto dinuclear de ferro. O ajuste da curva magnética concorda bem com os dados experimentais e deles foram obtidos os parâmetros de distorção axial (D) = $15,26 \text{ cm}^{-1}$, rômboico (E) = $1,50 \text{ cm}^{-1}$ e $g = 2,26 \text{ cm}^{-1}$.^{d,55}

Figura 53. Dependência do produto χ_{MT} com a temperatura para o composto **M-Fe-c**, em um campo de 1000 Oe em que os círculos representam a medida experimental e a linha cheia é o ajuste matemático.

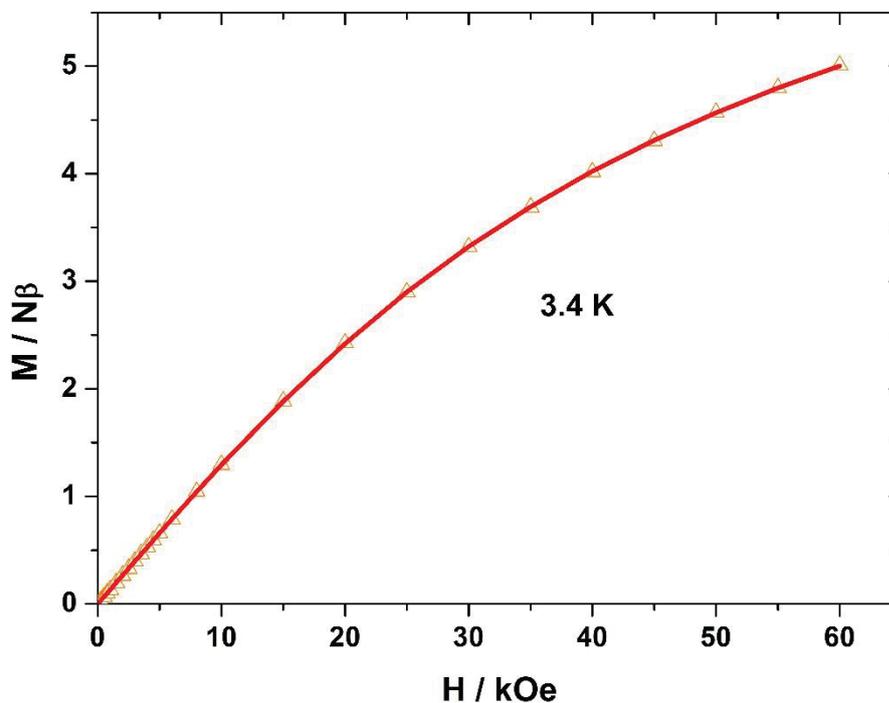


Fonte: A autora (2022).

A curva da magnetização pelo campo para **M-Fe-c** é mostrada na Figura 54. O cálculo da magnetização de saturação (M_s) é realizado considerando $g = 2,26$ e $S = 2$ obtendo-se $M_s = 4,52N\beta$, para o dímero o valor é $9,04N\beta$.

^d Os parâmetros D e E são parâmetros associados com zero *field splitting* (ZFS).⁵⁶

Figura 54. Curva de magnetização em função do campo aplicado a temperatura de 3,4 K para o composto **M-Fe-c** em que os triângulos representam a medida experimental e a linha cheia é o ajuste matemático.

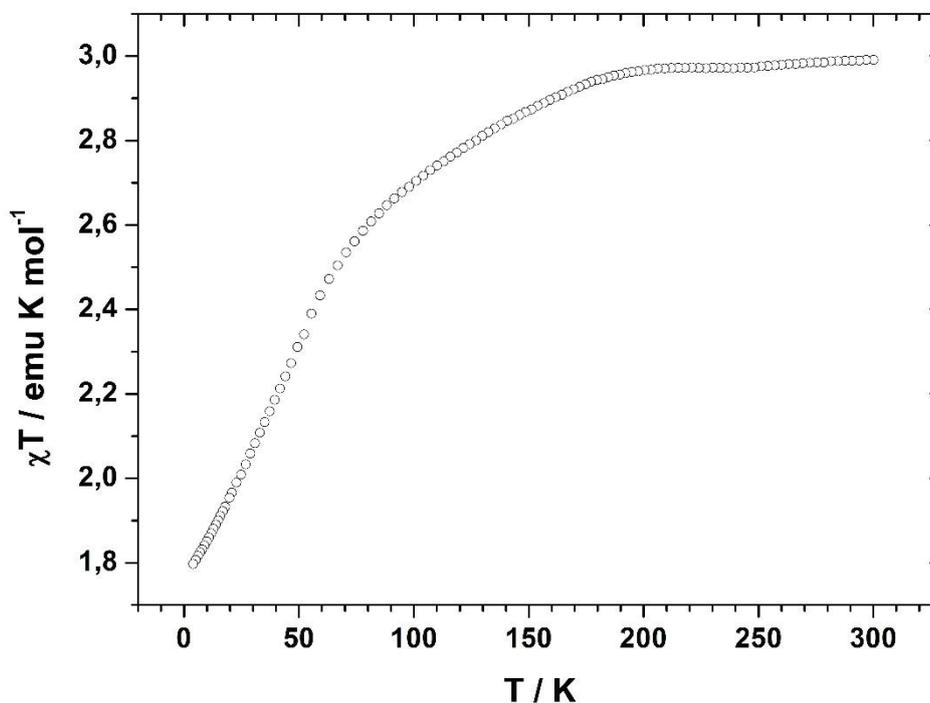


Fonte: A autora (2022).

No gráfico representado pela Figura 54, não se observa uma tendência à saturação da magnetização para valores de campo aplicado de até 60 kOe. Observa-se que a magnetização começa a sofrer uma redução na inclinação em um campo de 30 kOe, sendo a magnetização igual a $5,0N\beta$ a 60 kOe, não sendo possível observar uma saturação a esta temperatura e campo aplicado.

A curva $\chi_M T$ versus T para $(PPh_4)_2[Co_2(H_2mpba)_3].2DMSO.4H_2O$, sendo χ_M a suscetibilidade magnética molar para dois íons de cobalto, é mostrada na Figura 55. A correção diamagnética utilizando as tabelas de Pascal foi de $5,21 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. A temperatura ambiente $\chi_M T$ é igual a $5,69 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, valor próximo do esperado para duas unidades de cobalto(II) de spins isolados magneticamente, $\chi_M T = 3,75 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ com $g = 2,0$. À medida que a temperatura abaixa, este valor permanece constante até 150 K e começa a diminuir até $3,54 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ em 3,3 K. Este comportamento pode indicar um acoplamento antiferromagnético entre os centros metálicos do composto dinuclear. Ainda não foi possível realizar um ajuste da curva de maneira satisfatória.

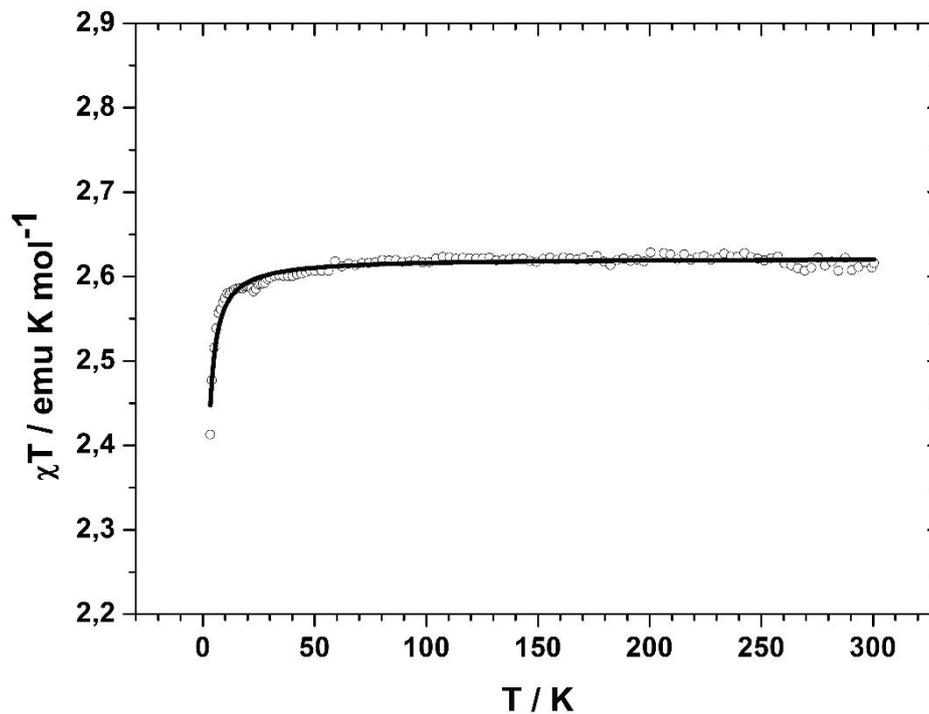
Figura 55. Dependência do produto $\chi_M T$ com a temperatura para o composto **M-Co-c**, em um campo de 1000 Oe.



Fonte: A autora (2022).

A curva $\chi_M T$ versus T para $(\text{PPh}_4)_2[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{mpba})_3] \cdot 2\text{DMSO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, sendo χ_M a suscetibilidade magnética molar para dois íons de níquel, é mostrada na Figura 56. A correção diamagnética utilizando as tabelas de Pascal foi de $5,21 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. À temperatura ambiente $\chi_M T$ é igual a $2,62 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, valor igual ao esperado para duas unidades de níquel(II) de spins não acoplados magneticamente, sendo o valor de $\chi_M T$ neste caso de $2,62 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ com $g = 2,289$. Com o abaixamento da temperatura observa-se um comportamento antiferromagnético tendo-se o abaixamento do valor de $\chi_M T$ observado a partir da temperatura de 32,1 K. Após esta temperatura o valor de $\chi_M T$ observado cai ligeiramente para $2,4 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ a temperatura de 3,4 K.

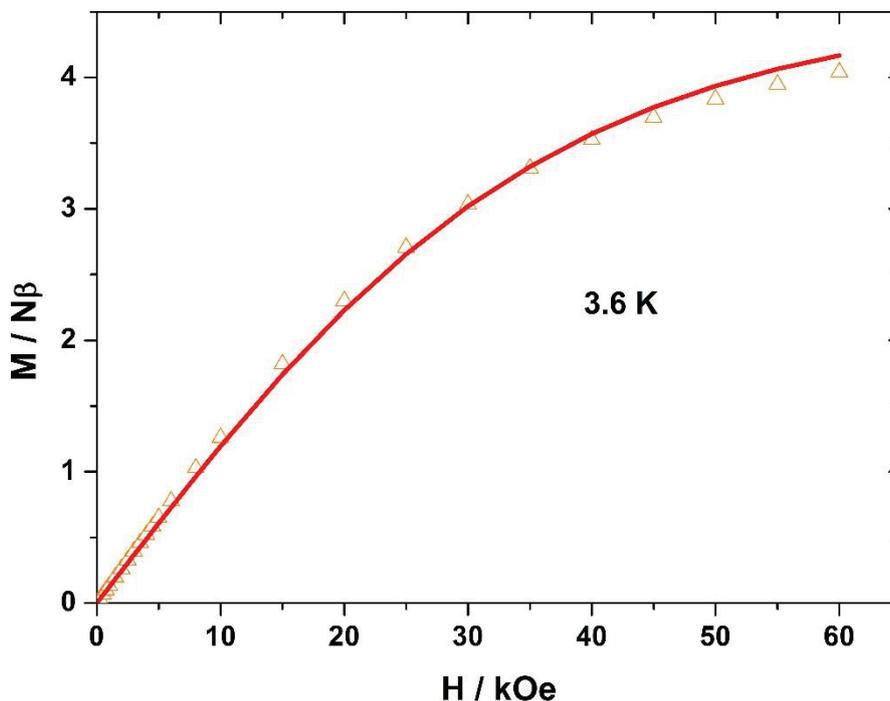
Figura 56. Dependência do produto $\chi_M T$ com a temperatura para o composto **M-Ni-c**, em um campo de 1000 Oe em que os círculos representam a medida experimental e a linha cheia é o ajuste matemático.



Fonte: A autora (2022).

A curva da magnetização pelo campo para **M-Ni-c** é mostrada na Figura 57. O cálculo da magnetização de saturação (M_s) é realizado considerando $g = 2,289$ e $S = 1$ obtendo-se $M_s = 2,289N\beta$, para o dímero o valor é $4,578N\beta$. O ajuste da curva concorda bem com os dados experimentais e dele foram obtidos os parâmetros $J = -0,114 \text{ cm}^{-1}$ e $g = 2,289 \text{ cm}^{-1}$.

Figura 57. Curva de magnetização em função do campo aplicado a temperatura de 3,6 K para o composto **M-Ni-c** em que os triângulos representam a medida experimental e a linha cheia é o ajuste matemático.



Fonte: A autora (2022).

Pode-se observar na Figura 57 que magnetização é crescente à medida que se aumenta o campo e ainda não mostra saturação nos valores de campo aplicado. A magnetização obtida a 60 kOe foi de 4,04 Nβ e para tentar se atingir um valor mais próximo do calculado pode-se baixar a temperatura ou aumentar o campo aplicado.

4.3 TESTES DE SOLUBILIDADE

4.3.1 Alteração de pH

Os testes de solubilidade com variação de pH foram realizados com o objetivo de se testar a interconversão entre estruturas possuindo os nitrogênios dos ligantes protonados e desprotonados (coordenando-se ao metal), tomando-se como base a pesquisa realizada por Pim et al. (2013).²³ Neste trabalho as estruturas protonadas e desprotonadas seriam o $[M_2(H_2mpba)_3]^{2-}$ e o $[M_2(mpba)_3]^{8-}$, tentando-se obter a primeira estável em pH 5 e a segunda em pH 10.²³ Desta maneira seria possível a aplicação dos compostos como

catalisadores em diversos tipos de reações, como por exemplo, na degradação de organofosforados e sua posterior recuperação pela diminuição do pH.

Foram pesados 0,5 mg de cada composto cristalino (**M-Mn-c**, **M-Fe-c**, **M-Co-c**, **M-Ni-c** e **M-Cu-c**) e policristalino (**M-Mn-p**, **M-Fe-p**, **M-Co-p**, **M-Ni-p** e **M-Cu-p**) que foram macerados em cadinho de porcelana e misturados a 4 mL de água deionizada (concentração de 0,125 g/L). As misturas foram deixadas em ultrassom por 5 minutos e não houve solubilização de nenhum dos produtos. Com auxílio de um conta gotas foi adicionada uma solução 0,1 mol/L de NaOH até o pH 10 com posterior aquecimento a 45 °C sob agitação por 10 minutos. Não houve solubilização dos produtos e para o composto de manganês se observou a obtenção de um sólido de cor acinzentada que pode ter sido causada pela oxidação ou formação de hidróxido do manganês. A partir de valores de pH acima de 11 se observou a solubilização dos compostos contendo Co, Cu e Ni, mas possivelmente houve quebra da estrutura pois ao abaixar o pH novamente até o valor de 5 (com solução 0,1 mol/L de HCl) não foi possível recuperar os complexos sólidos. Estes testes foram feitos visando observar a possível reversibilidade da reação de protonação/desprotonação dos complexos.

Novos testes com a concentração 10 vezes menor (0,0125 g/L) foram feitos utilizando-se 0,1 mg dos produtos policristalinos (**M-Mn-p**, **M-Fe-p**, **M-Co-p**, **M-Ni-p** e **M-Cu-p**) e 8 mL de água deionizada. Após alteração do pH com a solução 0,1 mol/L de NaOH observou-se que os produtos **M-Co-p** e **M-Cu-p** solubilizaram ao se alcançar o pH 10. Após aquecimento a 45 °C e agitação por 10 minutos dos demais produtos (M-Mn-p, M-Fe-p e M-Ni-p) apenas o **M-Ni-p** solubilizou-se. Os produtos **M-Mn-p** e **M-Fe-p** não solubilizaram nestas condições, o primeiro sofreu oxidação após o aquecimento, sendo constatada pela mudança da cor para acinzentada deste produto. Não foi testada a reversibilidade dos produtos para esta concentração.

4.3.2 Solvente hexano

Foi realizado o teste de solubilidade em solvente polar (água) e apolar para verificar a possibilidade da formação de uma emulsão como a observada por Pim et al. (2013).²³

Foi macerado 0,5 mg do produto policristalino (**M-Mn-p**, **M-Fe-p**, **M-Co-p**, **M-Ni-p** e **M-Cu-p**) e adicionado a 3 mL de Hexano P.A. Posteriormente as misturas foram deixadas em ultrassom por 5 minutos não havendo solubilização em nenhuma das misturas. Depois foi adicionado 1 mL de água deionizada e as misturas foram deixadas em aquecimento sob agitação por 10 minutos não sendo observada solubilização de nenhum dos produtos que ficaram sobrenadantes na interface hexano/água.

4.5 ATIVIDADE ANTIBACTERIANA

A atividade antibacteriana dos produtos foi testada contra as bactérias *Escherichia coli* (gram-negativa) e *Staphylococcus aureus* (gram-positiva) utilizando os produtos policristalinos **M-Mn-p**, **M-Fe-p**, **M-Co-p**, **M-Cu-p** e **M-Ni-p**. Os testes foram realizados em duplicata para as concentrações: 16; 32; 64 e 128 mgL⁻¹. Após o período de incubação em Shaker à 37°C e 100 rpm por 24 horas, foi realizado o teste colorimétrico com resazurina, onde uma mudança de cor de azul (estado oxidado) para rosa (reduzido) indica o crescimento de bactéria.³⁷

Quando confirmado que o composto possuía atividade antimicrobiana para o microrganismo, as amostras de interesse foram diluídas para concentrações de inóculo de, 10⁵ ufc·mL⁻¹; 10³ ufc·mL⁻¹; 10² ufc·mL⁻¹; 10¹ ufc·mL⁻¹ e plaqueadas em ágar Mueller-Hinton à 37°C por vinte e quatro horas, para posterior contagem das colônias.

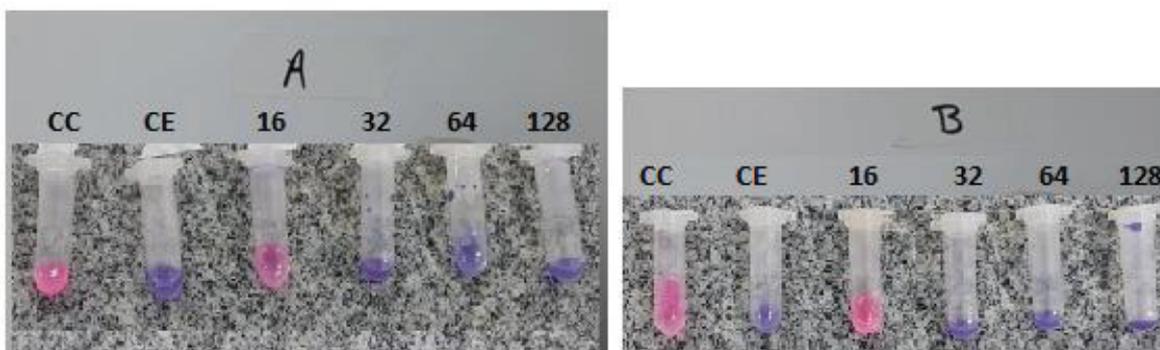
Para que se obtenham contagens precisas, são necessários cuidado e consistência durante a preparação da amostra e o seu plaqueamento, por isto são feitas a utilização de réplicas de diluições (teste colorimétrico e plaqueamento em duplicata). Além disso, se duas ou mais células estão agrupadas formando um grumo, elas crescerão formando uma única colônia, portanto se uma amostra contém muitas células em grumos, a contagem será errada e o resultado da viabilidade dessa amostra pode ser erroneamente baixa. A quantificação dessas amostras é frequentemente expressa como número de unidades formadoras de colônias (ufc), em vez do número de células viáveis, uma vez que uma unidade formadora de colônia pode incluir uma ou mais células.³⁹

4.5.1 Resultados com *Staphylococcus aureus*

- **M-Co-p**

Os resultados do teste colorimétrico para o produto M-Co-p são mostrados na Figura 58.

Figura 58. Resultado do teste colorimétrico para a atividade antimicrobiana do produto policristalino M-Co-p.



CE– Controle Estéril; CC - Controle de Crescimento; A – teste; B – duplicata. Cor azul indica uma concentração inibitória mínima.

Fonte: A autora (2022).

Pode-se observar na Figura 59 a mudança de coloração para a concentração de 32, 64 e 128 mgL⁻¹, devido ao fato de serem observadas ações antimicrobianas para as demais concentrações o plaqueamento foi realizado também na concentração de 16 mgL⁻¹.

A Tabela 21 mostra os resultados do teste de crescimento em ágar com o valor da contagem das colônias observadas.

Tabela 21. Resultado do teste de crescimento em ágar para avaliação da atividade antimicrobiana do produto policristalino M-Co-p.

Amostra	Inóculo			
	10^5 ufc·mL ⁻¹	10^3 ufc·mL ⁻¹	10^2 ufc·mL ⁻¹	10^1 ufc·mL ⁻¹
CEA	CNO	CNO	CNO	CNO
CEB	CNO	CNO	CNO	CNO
CCA	CO	CO	CO	CO
CCB	CO	CO	CO	CO
16 mg·L ⁻¹ (A)	CO	CO	CO	CO
16 mg·L ⁻¹ (B)	CO	3 colônias	1 colônia	CNO
32 mg·L ⁻¹ (A)	CO	6 colônias	CNO	CNO
32 mg·L ⁻¹ (B)	CO	CO	CO	CO
64 mg·L ⁻¹ (A)	13 colônias	CNO	CNO	CNO
64 mg·L ⁻¹ (B)	22 colônias	CNO	CNO	CNO
128 mg·L ⁻¹ (A)	CNO	CNO	CNO	CNO
128 mg·L ⁻¹ (B)	8 colônias	CNO	CNO	CNO

CEA e CEB – Controle Estéril; CCA e CCB – Controle de Crescimento; CNO – Crescimento Não Observado; CO – Crescimento Observado

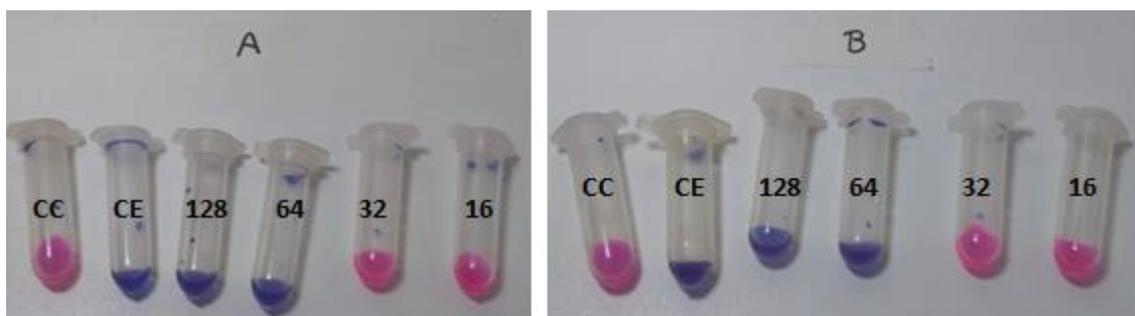
Fonte: A autora (2022).

Na Tabela 21 pode-se verificar que não houve crescimento observado para as concentrações de 64 e 128 mg·L⁻¹, a não ser para o inóculo de $1 \cdot 10^5$ ufc·mL⁻¹.

- **M-Cu-p**

Os resultados do teste colorimétrico para o produto M-Cu-p são mostrados na Figura 59.

Figura 59. Resultado do teste colorimétrico para a atividade antimicrobiana do produto policristalino M-Cu-p.



CE– Controle Estéril; CC - Controle de Crescimento; A – teste; B – duplicata. Cor azul indica uma concentração inibitória mínima.

Fonte: A autora (2022).

Pode-se observar na Figura 59 a mudança de coloração para a concentração de 128 e 64 mgL⁻¹. A Tabela 22 mostra os resultados do teste de crescimento em ágar com o valor da contagem das colônias observadas.

Tabela 22. Resultado do teste de crescimento em ágar para avaliação da atividade antimicrobiana do produto policristalino M-Cu-p.

Amostra	Inóculo			
	10 ⁵ ufc·mL ⁻¹	10 ³ ufc·mL ⁻¹	10 ² ufc·mL ⁻¹	10 ¹ ufc·mL ⁻¹
CEA	CNO	CNO	CNO	CNO
CEB	CNO	CNO	CNO	CNO
CCA	CO	CO	CO	CO
CCB	CO	CO	CO	CO
64 mg·L ⁻¹ (A)	67 colônias	CNO	CNO	CNO
64 mg·L ⁻¹ (B)	18 colônias	CNO	CNO	CNO
128 mg·L ⁻¹ (A)	4 colônias	CNO	CNO	CNO
128 mg·L ⁻¹ (B)	70 colônias	CNO	CNO	CNO

CE – Controle Estéril; CC – Controle de Crescimento; CNO – Crescimento Não Observado; CO – Crescimento Observado

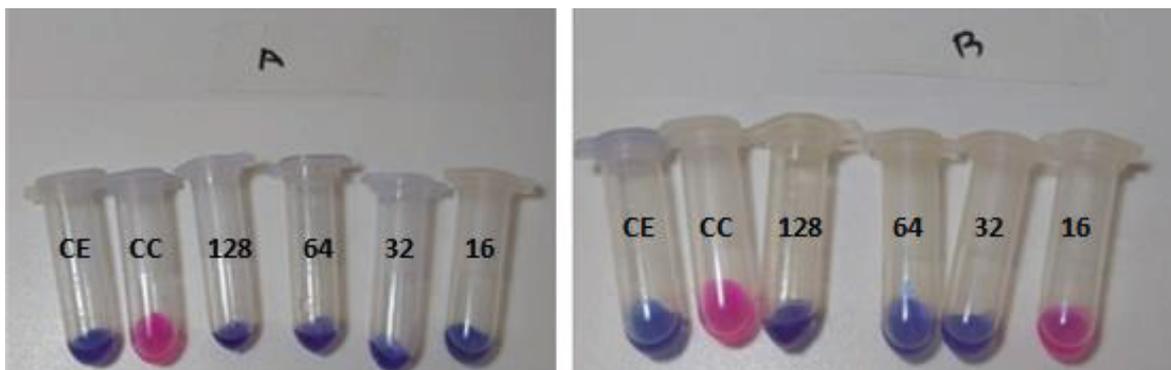
Fonte: A autora (2022).

Na Tabela 22 pode-se verificar que não houve crescimento observado para as concentrações de 64 e 128 mg·L⁻¹, a não ser para o inóculo de 1·10⁵ ufc·mL⁻¹.

- **M-Mn-p**

Os resultados do teste colorimétrico para o produto M-Mn-p são mostrados na Figura 60.

Figura 60. Resultado do teste colorimétrico para a atividade antimicrobiana do produto policristalino M-Mn-p.



CE– Controle Estéril; CC - Controle de Crescimento; A – teste; B – duplicata. Cor azul indica uma concentração inibitória mínima.

Fonte: A autora (2022).

Pode-se observar na Figura 60 a mudança de coloração para a concentração de 32, 64 e 128 mgL⁻¹. A Tabela 23 mostra os resultados do teste de crescimento em ágar com o valor da contagem das colônias observadas.

Tabela 23. Resultado do teste de crescimento em ágar para avaliação da atividade antimicrobiana do produto policristalino M-Mn-p.

Amostra	Inóculo			
	10^5 ufc·mL ⁻¹	10^3 ufc·mL ⁻¹	10^2 ufc·mL ⁻¹	10^1 ufc·mL ⁻¹
CEA	CNO	CNO	CNO	CNO
CEB	CNO	CNO	CNO	CNO
CCA	CO	CO	CO	CO
CCB	CO	CO	CO	CO
16 mg·L ⁻¹ (A)	CO	CO	CO	CO
16 mg·L ⁻¹ (B)	CO	CO	CO	CO
32 mg·L ⁻¹ (A)	41 colônias	1 colônia	CNO	CNO
32 mg·L ⁻¹ (B)	39 colônias	7 colônias	CNO	CNO
64 mg·L ⁻¹ (A)	11 colônias	CNO	CNO	CNO
64 mg·L ⁻¹ (B)	CNO	CNO	CNO	CNO
128 mg·L ⁻¹ (A)	15 colônias	CNO	CNO	CNO
128 mg·L ⁻¹ (B)	CNO	CNO	CNO	CNO

CE – Controle Estéril; CC – Controle de Crescimento; CNO – Crescimento Não Observado; CO – Crescimento Observado

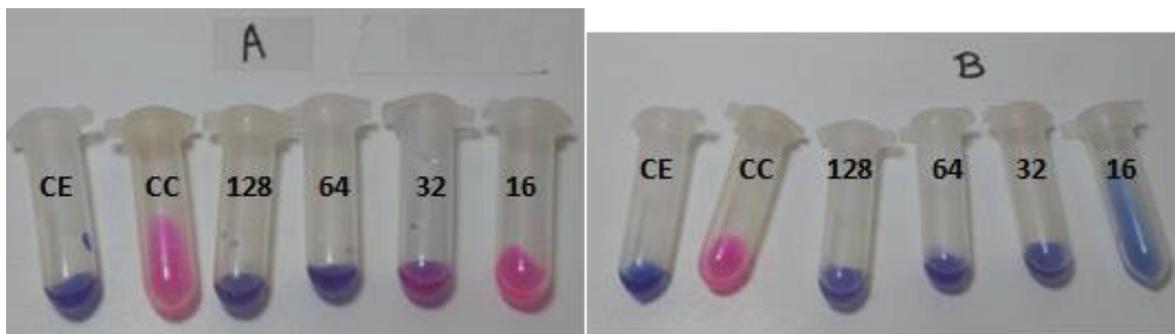
Fonte: A autora (2022).

Na Tabela 23 pode-se verificar que não houve crescimento observado para as concentrações de 64 e 128 mg·L⁻¹, a não ser para o inóculo de $1 \cdot 10^5$ ufc·mL⁻¹, e para 32 mg·L⁻¹ houve crescimento apenas para $1 \cdot 10^5$ e $1 \cdot 10^3$ ufc·mL⁻¹.

- **M-Fe-p**

Os resultados do teste colorimétrico para o produto M-Fe-p são mostrados na Figura 61.

Figura 61. Resultado do teste colorimétrico para a atividade antimicrobiana do produto policristalino M-Fe-p.



CE– Controle Estéril; CC - Controle de Crescimento; A – teste; B – duplicata. Cor azul indica uma concentração inibitória mínima.

Fonte: A autora (2022).

Pode-se observar na Figura 61 a mudança de coloração para as concentrações de 16, 32, 64 e 128 mgL⁻¹. A Tabela 24 mostra os resultados do teste de crescimento em ágar com o valor da contagem das colônias observadas.

Tabela 24. Resultado do teste de crescimento em ágar para avaliação da atividade antimicrobiana do produto policristalino M-Fe-p.

Amostra	Inóculo			
	10^5 ufc·mL ⁻¹	10^3 ufc·mL ⁻¹	10^2 ufc·mL ⁻¹	10^1 ufc·mL ⁻¹
CEA	CNO	CNO	CNO	CNO
CEB	CNO	CNO	CNO	CNO
CCA	CO	CO	CO	CO
CCB	CO	CO	CO	CO
16 mg·L ⁻¹ (A)	CO	CO	CO	CO
16 mg·L ⁻¹ (B)	CO	20 colônias	4 colônias	1 colônia
32 mg·L ⁻¹ (A)	CO	CO	CO	100 colônias
32 mg·L ⁻¹ (B)	CO	74 colônias	13 colônias	CNO
64 mg·L ⁻¹ (A)	43 colônias	CNO	CNO	CNO
64 mg·L ⁻¹ (B)	45 colônias	CNO	CNO	CNO
128 mg·L ⁻¹ (A)	3 colônias	CNO	CNO	CNO
128 mg·L ⁻¹ (B)	CNO	CNO	CNO	CNO

CE – Controle Estéril; CC – Controle de Crescimento; CNO – Crescimento Não Observado; CO – Crescimento Observado

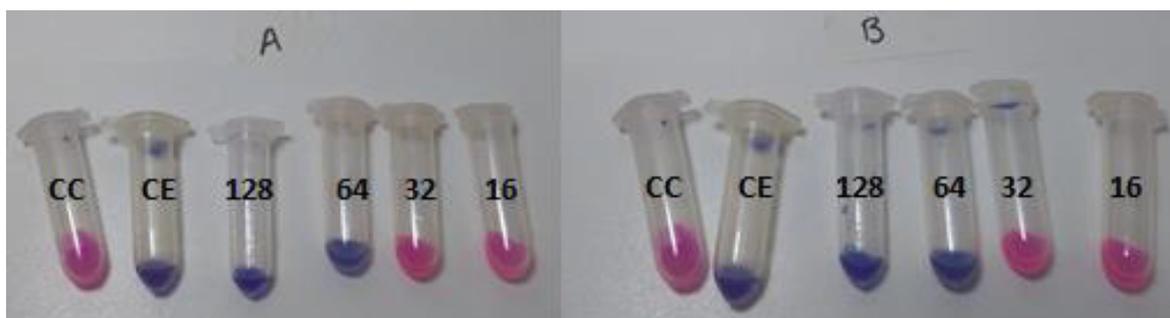
Fonte: A autora (2022).

Na Tabela 24 pode-se verificar que não houve crescimento observado para as concentrações de 64 e 128 mg·L⁻¹, a não ser para o inóculo de $1 \cdot 10^5$ ufc·mL⁻¹.

- **M-Ni-p**

Os resultados do teste colorimétrico para o produto M-Ni-p são mostrados na Figura 62.

Figura 62. Resultado do teste colorimétrico para a atividade antimicrobiana do produto policristalino M-Ni-p.



CE– Controle Estéril; CC - Controle de Crescimento; A – teste; B – duplicata. Cor azul indica uma concentração inibitória mínima.

Fonte: A autora (2022).

Pode-se observar na Figura 62 a mudança de coloração para as concentrações de 64 e 128 mgL⁻¹. A Tabela 25 mostra os resultados do teste de crescimento em ágar com o valor da contagem das colônias observadas.

Tabela 25. Resultado do teste de crescimento em ágar para avaliação da atividade antimicrobiana do produto policristalino M-Ni-p.

Amostra \ Inóculo	10 ⁵ ufc·mL ⁻¹	10 ³ ufc·mL ⁻¹	10 ² ufc·mL ⁻¹	10 ¹ ufc·mL ⁻¹
	CEA	CNO	CNO	CNO
CEB	CNO	CNO	CNO	CNO
CCA	CO	CO	CO	CO
CCB	CO	CO	CO	CO
64 mg·L ⁻¹ (A)	CO	4 colônias	1 colônia	CNO
64 mg·L ⁻¹ (B)	CO	4 colônias	2 colônias	CNO
128 mg·L ⁻¹ (A)	CO	2 colônias	CNO	CNO
128 mg·L ⁻¹ (B)	CO	4 colônias	CNO	CNO

CE – Controle Estéril; CC – Controle de Crescimento; CNO – Crescimento Não Observado; CO – Crescimento Observado

Fonte: A autora (2022).

Na Tabela 25 pode-se verificar que não houve crescimento observado para as concentrações de 64 e 128 mg·L⁻¹ para o inóculo de 1·10¹ ufc·mL⁻¹ e para 128 mg·L⁻¹ para o inóculo de 1·10² ufc·mL⁻¹

O teste colorimétrico mostrou mudança de cor de rosa para azul para todos os produtos cristalinos nas concentrações de 64 e 128 mg·L⁻¹ e, após o plaqueamento, não foi observado o crescimento para o inóculo de 1·10¹ ufc·mL⁻¹. Para as amostras M-Mn-p,

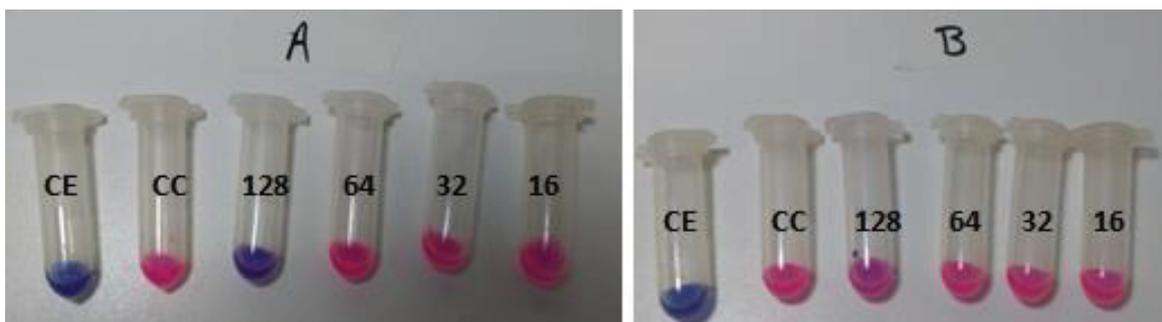
M-Fe-p e M-Co-p não foi observado crescimento para o inóculo de $1 \cdot 10^2$ e $1 \cdot 10^3$ ufc·mL⁻¹. Vistos os resultados de ação antimicrobólica frente a estas cepas gram-positivas, seria interessante realizar um estudo qualitativo e do mecanismo de ação destes compostos, já que este tipo de bactéria protege sua membrana citoplasmática com uma parede celular espessa.

4.5.2 Resultados com *Escherichia coli*

- **M-Co-p**

Os resultados do teste colorimétrico para o produto M-Co-p são mostrados na Figura 63.

Figura 63. Resultado do teste colorimétrico para a atividade antimicrobiana do produto policristalino M-Co-p.



CE– Controle Estéril; CC - Controle de Crescimento; A – teste; B – duplicata. Cor azul indica uma concentração inibitória mínima.

Fonte: A autora (2022).

Pode-se observar na Figura 63 (A) a mudança de coloração para a concentração de 128 mgL⁻¹.

Tabela 26. Resultado do teste de crescimento em ágar para avaliação da atividade antimicrobiana do produto policristalino M-Co-p.

Amostra	Inóculo			
	10^5 ufc·mL ⁻¹	10^3 ufc·mL ⁻¹	10^2 ufc·mL ⁻¹	10^1 ufc·mL ⁻¹
CEA	CNO	CNO	CNO	CNO
CEB	CNO	CNO	CNO	CNO
CCA	CO	CO	CO	CO
CCB	CO	CO	CO	CO
128 mg·L ⁻¹ (A)	CO	CO	CO	CO
128 mg·L ⁻¹ (B)	CO	CO	CO	CO

CE – Controle Estéril; CC – Controle de Crescimento; CNO – Crescimento Não Observado; CO – Crescimento Observado

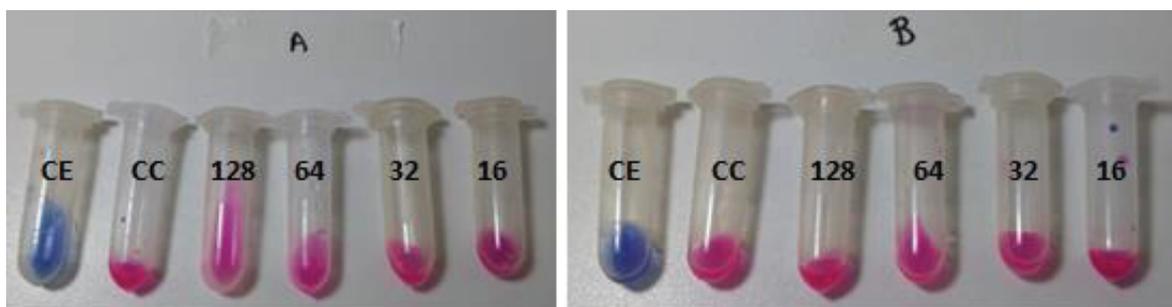
Fonte: A autora (2022).

Na Tabela 26 pode-se verificar que houve crescimento observado para a concentração de 128 mg·L⁻¹,

- **M-Cu-p**

Os resultados do teste colorimétrico para o produto M-Cu-p são mostrados na Figura 64.

Figura 64. Resultado do teste colorimétrico para a atividade antimicrobiana do produto policristalino M-Cu-p.



CE– Controle Estéril; CC - Controle de Crescimento; A – teste; B – duplicata. Cor azul indica uma concentração inibitória mínima.

Fonte: A autora (2022).

Pode-se observar na Figura 64 que não houve a mudança de coloração para nenhuma concentração do produto.

- **M-Mn-p**

Os resultados do teste colorimétrico para o produto M-Mn-p são mostrados na Figura 65.

Figura 65. Resultado do teste colorimétrico para a atividade antimicrobiana do produto policristalino M-Mn-p.



CE– Controle Estéril; CC - Controle de Crescimento; A – teste; B – duplicata. Cor azul indica uma concentração inibitória mínima.

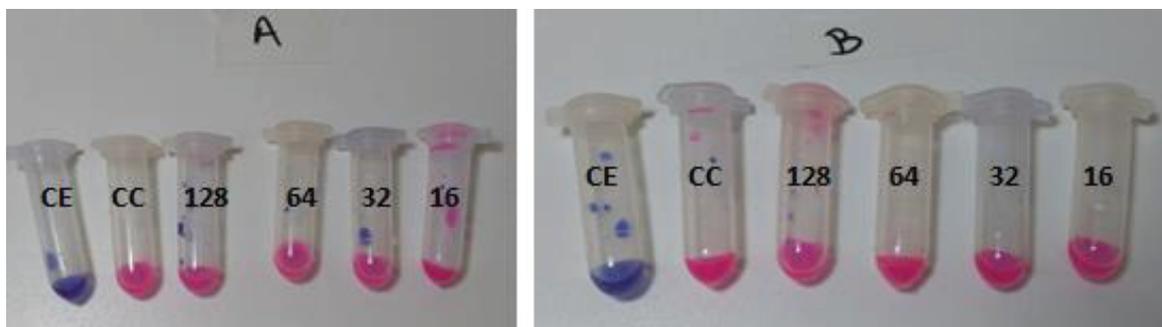
Fonte: A autora (2022).

Pode-se observar na Figura 65 que não houve a mudança de coloração para nenhuma concentração do produto policristalino.

- **M-Fe-p**

Os resultados do teste colorimétrico para o produto M-Fe-p são mostrados na Figura 66.

Figura 66. Resultado do teste colorimétrico para a atividade antimicrobiana do produto policristalino M-Fe-p.



CE– Controle Estéril; CC - Controle de Crescimento; A – teste; B – duplicata. Cor azul indica uma concentração inibitória mínima.

Fonte: A autora (2022).

Pode-se observar na Figura 66 (B) uma leve mudança de coloração para a concentração de $128 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Tabela 27. Resultado do teste de crescimento em ágar para avaliação da atividade antimicrobiana do produto policristalino M-Fe-p.

Amostra	Inóculo			
	$10^5 \text{ ufc}\cdot\text{mL}^{-1}$	$10^3 \text{ ufc}\cdot\text{mL}^{-1}$	$10^2 \text{ ufc}\cdot\text{mL}^{-1}$	$10^1 \text{ ufc}\cdot\text{mL}^{-1}$
CEA	CNO	CNO	CNO	CNO
CEB	CNO	CNO	CNO	CNO
CCA	CO	CO	CO	CO
CCB	CO	CO	CO	CO
$128 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (A)	CO	CO	CO	CO
$128 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (B)	CO	CO	CO	CO

CE – Controle Estéril; CC – Controle de Crescimento; CNO – Crescimento Não Observado; CO – Crescimento Observado.

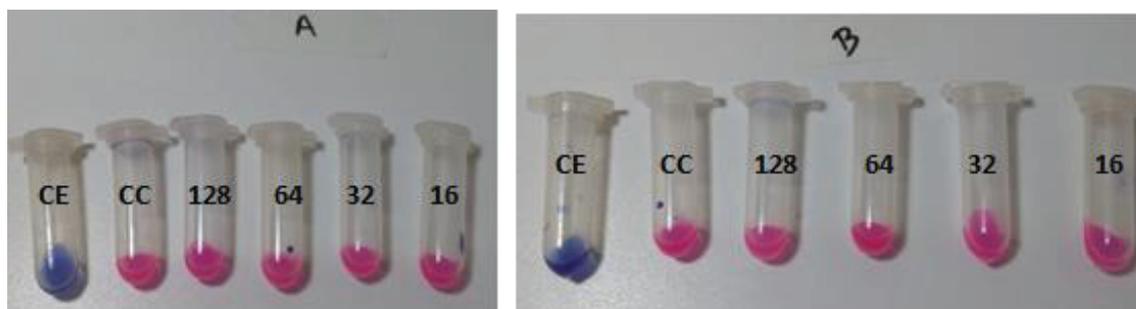
Fonte: A autora (2022).

Na Tabela 27 pode-se verificar que houve crescimento observado para a concentração de $128 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,

- **M-Ni-p**

Os resultados do teste colorimétrico para o produto M-Ni-p são mostrados na Figura 67.

Figura 67. Resultado do teste colorimétrico para a atividade antimicrobiana do produto policristalino M-Ni-p.



CE– Controle Estéril; CC - Controle de Crescimento; A – teste; B – duplicata. Cor azul indica uma concentração inibitória mínima.

Fonte: A autora (2022).

Pode-se observar na Figura 67 que não houve a mudança de coloração para nenhuma concentração do produto policristalino.

O teste colorimétrico mostrou mudança de cor de azul para rosa os produtos M-Co-p e M-Fe-p na concentração de 128 mgL^{-1} , porém após plaqueamento não foi observada ação inibitória, que foi confirmada pela impossibilidade de contar as colônias devido ao grande número das mesmas. Sendo assim, para estas concentrações, os produtos M-Mn-p, M-Fe-p, M-Co-p e M-Ni-p não mostraram ação inibitória bacteriana para a *Escherichia Coli*. Uma explicação para este resultado é o fato de esta bactéria ser gram-negativa, o que significa que ela possui mecanismos especializados na expulsão de substâncias estranhas para fora da célula o que limita o acesso de agentes antimicrobianos ao seu sítio ativo.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A primeira parte deste trabalho consistiu na síntese e caracterização de complexos contendo ligantes do tipo oxamato (H_2mpyba e H_2mpba) e alguns íons metálicos do primeiro período de transição através de ferramentas de química orgânica, inorgânica e supramolecular. Os testes envolvendo a utilização do ligante H_2mpyba levaram a formação de um polímero de coordenação inédito **-My-Co-c-** cuja estrutura foi elucidada pela técnica de DRX de monocristal e caracterizada por IV. Também foi possível obter cristais com os metais Mn, Ni e Cu (**My-Mn-c**, **My-Ni-c** e **My-Cu-c**) porém, infelizmente, apenas o cristal de manganês foi adequado para o experimento de DRXM cujo refinamento ainda está em andamento. Das tentativas de sínteses, aquelas realizadas em estufa a 35° se mostraram promissoras devido ao curto espaço de tempo necessário para a formação de cristais, além de serem observados bons rendimentos com relação as técnicas realizadas à temperatura ambiente. Como foram obtidos no final deste trabalho, estes produtos ainda serão caracterizados pelas demais técnicas.

Os testes envolvendo o ligante H_2mbpa^{2-} levaram a formação de cinco precursores isoestruturais nas formas cristalinas (**M-Mn-c**, **M-Fe-c**, **M-Co-c**, **M-Ni-c** e **M-Cu-c**) e policristalinas (**M-Mn-p**, **M-Fe-p**, **M-Co-p**, **M-Ni-p** e **M-Cu-p**) a partir dos íons metálicos Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} e Cu^{2+} . Até o momento apenas a estrutura do complexo de cobre não foi elucidada, mas a análise de difração de raios X de policristais sinaliza que este seja isoestrutural aos demais. A caracterização dos produtos por IV, TG e DRX de pó confirma a estrutura elucidada pela técnica de DRX de monocristal. Através dos difratogramas constatou-se que os produtos policristalinos correspondem ao produto cristalino o que é de grande valia para os futuros testes pela maior facilidade de síntese, menor tempo de formação e altos rendimentos comparados aos produtos cristalinos. Foram realizados alguns testes visando a formação de produtos com o ligante na sua forma desprotonada ($mpba^{4-}$) que não foram bem sucedidos e levaram a formação dos produtos obtidos anteriormente. Provavelmente a quantidade de base utilizada não foi suficiente para provocar esta desprotonação. Apesar de não ter sido eficiente na desprotonação do ligante, a adição de base melhorou consideravelmente o rendimento das sínteses para **M-Fe-c** e **M-Cu-c**.

O estudo do empacotamento para os produtos cristalinos **M-Mn-c**, **M-Fe-c**, **M-Co-c** e **M-Ni-c** realizado através da superfície de Hirshfeld (HS) permitiu verificar que as unidades binucleares se conectam devido a existência de Interações eletrostáticas que ocorrem entre o oxigênio carboxílico do oxamato e o esqueleto do anel aromático das unidades diméricas vizinhas. Além das interações eletrostáticas, há ligações de hidrogênio formadas entre os mesmos oxigênios das carboxilas e o hidrogênio ligado ao nitrogênio da

amida das unidades diméricas vizinhas, caracterizadas como de força moderada. Também existem ligações de hidrogênio formadas entre as moléculas de água de cristalização adjacentes à carboxila não complexada de força moderada. Existem ainda duas regiões de interação π - π em T entre o anel do cátion tetrafenilfosfônio e uma unidade dimérica central. Os *fingerprints* gerados mostram uma grande similaridade entre todas as superfícies geradas pelas unidades diméricas. Na leitura do *fingerprint* pode-se constatar que não há regiões de alto contato entre a superfície de Hirshfeld de uma unidade dimérica central e os átomos próximos a ela, além disto, as maiores contribuições das interações individuais são entre $H\cdots H$ e $H\cdots O$, que aparecem em maior área nas imagens.

A segunda parte deste trabalho consistiu em utilizar os complexos obtidos com o ligante H_2mbpa^2 na primeira parte e, a partir da alteração do pH, verificar se haveria a formação de novos complexos contendo o ligante desprotonado. Esperava-se que com a desprotonação do ligante, os produtos se tornassem solúveis em meio aquoso, visando uma aplicação em catálise homogênea em que o catalisador pudesse ser recuperado pela mudança de pH. Infelizmente, para uma concentração de 0,125 g/L não se observou a solubilização de nenhum dos produtos até pH = 10. Alguns produtos (M-Co-p, M-Cu-p e M-Ni-p) solubilizaram acima de pH 11 porém, não foi possível recupera-los após a diminuição do pH pela sua precipitação, mostrando que provavelmente houve quebra do ligante. Ao se trabalhar com uma concentração dez vezes menor (0,0125 g/L) observou-se que em pH 10 os produtos M-Co-p e M-Cu-p solubilizaram e após aquecimento houve solubilização também de M-Ni-p.

A terceira parte do trabalho consiste no estudo das propriedades magnéticas dos produtos cristalinos **M-Mn-c**, **M-Fe-c**, **M-Co-c** e **M-Ni-c**, utilizando gráficos da suscetibilidade magnética molar pela temperatura em função da temperatura ($\chi_{MT} \times T$) e através de medidas de magnetização (M) em função do campo magnético aplicado (H). Para o dímero **M-Mn-c** foi observado um acoplamento ferromagnético entre os centros metálicos dos dímeros, já os compostos **M-Fe-c**, **M-Ni-c** e **M-Co-c** tiveram um acoplamento antiferromagnético entre os centros metálicos. Para as medidas de magnetização em função do campo realizadas para o **M-Mn-c** e **M-Ni-c** foi possível atingir valores próximos aos teóricos da magnetização de saturação a 60 kOe, de 9,64 N β e 4,04 N β respectivamente (calculados de 9,975N β e 4,578N β , respectivamente). Já para o **M-Fe-c** não houve uma tendência para se atingir a magnetização de saturação, sendo observado um valor máximo de magnetização de 5,0N β a 60 kOe, muito distante do valor calculado de 9,04N β .

A última parte do trabalho consistiu do estudo das propriedades antimicrobianas dos compostos policristalinos **M-Mn-p**, **M-Fe-p**, **M-Co-p**, **M-Ni-p** e **M-Cu-p** utilizando-se

cepas de *E. coli* e *S. aureus*. Os resultados indicaram melhor ação inibitória para a bactéria *S. aureus* para todos os produtos testados, em comparação com a *E. coli*, após o teste com resazurina foi observada mudança na coloração de rosa para azul nas concentrações de 16, 32, 64 e 128 mgL⁻¹ dos produtos policristalinos. Após o plaqueamento foram observadas melhores ações inibitórias para as concentrações de 64 e 128 mgL⁻¹, onde não foi observado crescimento de colônias para concentrações de inóculo de 1·10³ ufc·mL⁻¹, 1·10² ufc·mL⁻¹, 1·10¹ ufc·mL⁻¹. Estes resultados estão resumidos na Tabela 28, a coloração azul indica não crescimento e a rosa crescimento de colônias.

Tabela 28. Resumo dos resultados de ação inibitória frente a inóculos de concentração 1·10⁵ ufc·mL⁻¹, 1·10³ ufc·mL⁻¹, 1·10² ufc·mL⁻¹, 1·10¹ ufc·mL⁻¹ utilizando os produtos policristalinos **M-Mn-p**, **M-Fe-p**, **M-Co-p**, **M-Cu-p** e **M-Ni-p** nas concentrações de 64 e 128 mgL⁻¹.

Amostra \ Inóculo	ufc/mL			
	1.10 ⁵	1.10 ³	1.10 ²	1.10 ¹
M-Mn-p	Rosa	Azul	Azul	Azul
M-Fe-p	Rosa	Azul	Azul	Azul
M-Co-p	Rosa	Azul	Azul	Azul
M-Ni-p	Rosa	Rosa	Rosa	Azul
M-Cu-p	Rosa	Rosa	Rosa	Azul

*Cor rosa – crescimento de colônias observado; Cor azul – sem crescimento de colônias observado.

Fonte: A autora (2022).

Estes resultados podem ser explicados pelo fato de a *E. coli* ser uma bactéria gram-negativa, possuindo mecanismos especializados na expulsão de substâncias estranhas para fora da célula o que limita o acesso de agentes antimicrobianos ao seu sítio ativo, conseqüentemente, evitando o acúmulo de antibióticos no interior da célula e inibindo a ação de agentes antimicrobianos.

Este trabalho mostrou complexos com modos de coordenação ainda pouco explorados do ligantes mpba e mpyba frente a cátions de metais da primeira linha de transição e ação antimicrobiana frente a bactéria *S. aureus*. Novos estudos de ação antimicrobiana contra a bactéria *S. aureus*, contendo análises quantitativas poderão ser realizadas buscando a possível utilização destes complexos como antimicrobianos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**. Segunda edição, New Jersey, IEEE, 2009.
2. MOHN, Peter. **Magnetism in the Solid State – An Introduction**. Springer, New York, 2006.
3. DAY, P.; UNDERHILL, A. E. **The proceedings of the Royal Society Discussion Meeting on Metal-Organic and Organic Molecular Magnets**. The Royal Society, London, 1999.
4. CARNEIRO, A. A. O.; TOUSO, A. T.; BAFFA, O. **Avaliação da Suscetibilidade Magnética Usando uma Balança Analítica**. Química Nova, Volume 26, nº6, 952-956, 2003.
5. CARLIN, R. L. **Magnetochemistry**. Berlin: Springer-Verlag, 1986.
6. SELWOOD, P. W. **Magnetochemistry**. Interscienci Publishers, New York, 1943.
7. COEY, J. M. D. **Magnetism and Magnetic Materials**. Terceira edição, Reino Unido, Cambridge, 2009.
8. KITTEL, CHARLES. **Introduction to Solid State Physics**. John Wiley & Sons, Universidade de Califórnia, Berkeley, 8 Edição, 2005.
9. O'CONNOR, C. J. **Magnetochemistry—Advances in Theory and Experimentation**. Stephen J. Lippard, Volume 29, 1982.
10. REIS, MARIO. **Fundamentals of magnetism**. Amsterdam: Academic Press (1st ed.), 2013.
11. TEIXEIRA, W. G.; et al. **Susceptibilidade Magnética em Amostras de Solos de Sítios Arqueológicos do Brasil – Potencialidades e Limitações de Avaliação do Fenômeno da Termoremanência**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, 2017.
12. DRAGO, R. S. Physical methods for chemists. Rev. ed. of: **Physical methods in chemistry**, 2nd edition, 1977. ISBN 0-03-075176-4.
13. KAHN, O. **Molecular magnetism**. VHS Publishers, volume único. Estados Unidos, Nova York, 1993.
14. CANGUSSU D.; et al. **Rational design of a new class of heterobimetallic molecule-based magnets: Synthesis, crystal structures, and magnetic properties of oxamato-**

bridged M'_3M_2 ($M' = Li^I$ and Mn^{II} ; $M = Ni^{II}$ and Co^{II}) open-frameworks with a three-dimensional honeycomb architecture. *Inorganica Chimica Acta*, 361,3394–3402, 2008.

15. NETTO, A. V. De G.; FREM, R. C. G.; MAURO, A. E. **A química supramolecular de complexos pirazólicos.** *Química Nova*. vol.31, n.5, pp.1208-1217, 2008,. ISSN 0100-4042.3.

16. GUEDES, G. P.; ALLÃO, R. A.; MERCANTE, L. A.; VAZ, M. G. F. **Compostos Magnéticos Moleculares – O desenvolvimento de novos materiais magnéticos nanoconstrutores.** *Química nova*, Vol. 33, n. 8, 1756-1764, 2010.

17. RIBEIRO, G. A. P. **As Propriedades Magnéticas da Matéria: um Primeiro Contato.** *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 22, no. 3, Setembro, 2000.

18. ARAKI, K.; TOMA, H. E. **Química de sistemas supramoleculares constituídos por porfirinas e complexos metálicos.** *Química Nova*, Volume 25, nº6, 962-975, 2002.

19. PARDO, E.; BERNOT, K. JULVE, M.; LLORET, F.; CANO, J.; GARCIA, R. F.; PASÀN, J.; PÉREZ, C. R.; OTTENWAEELDER, X.; JOURNAUX, Y. **Self-assembly and magnetic properties of a double-propeller octanuclear copper(II) complex with a meso-helicate-type metallacryptand core.** *ChemComm*, 920-921, março, 2004.

20. PARDO, E.; et al. **Spin Control in Ladderlike Hexanuclear Copper(II) Complexes with Metallacyclophane Cores.** *Inorganic Chemistry*. Vol. 43, nº9, 2004.

21. CUNHA, T. T. **Novos ligantes e compostos de coordenação supramoleculares derivados dos ligantes finilobis(oxamato): síntese, análise estrutural e estudos magnéticos.** 2015, 117p. Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Belo Horizonte.

22. OLIVEIRA, V. E.; DINIZ, R.; OLIVEIRA L. F. C. **Oxocarbonos, pseudo-oxocarbonos e esquarainas.** *Química Nova*, 32, 1917– 1925, 2009.

23. OLIVEIRA, W. X. C.; et al. **Palladium(II)-Copper(II) Assembling with Bis(2-pyridylcarbonyl)amidate and Bis(oxamate) Type Ligands.** *American Chemical Society, Cryst. Growth Des.* 15, 1325-1335, 2015. DOI: 10.1021/cg5017388.

24. Pei, Y.; Kahn, O.; Sletten, J., *Journal of the American Chemical Society* **1986**, 108 (11), 3143-3145.

25. CAIRES, F. J. **Síntese, caracterização e estudo do comportamento térmico dos oxamatos de lantanídeos(III) e de ítrio(III), no estado sólido.** Doutorado em Química. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil, 2014.

26. FERNADES, T. S.; VILELA, R. S.; VALDO, A. K.; MARTINS, F. T.; ESPÑA, E. G.; INCLÀN, M.; CANO, J.; LLORET, F. JULVE, M.; STUMPF, H. O.; CANGUSSU, D. **Dicopper(II) Metallacyclophanes with N,N'-2,6-Pyridinebis(oxamate): Solution Study, Synthesis, Crystal Structures, and Magnetic Properties.** *Inorganic Chemistry*, 55, 2390-2401, 2016.
27. PARDO, E.; et al. **A Metallacryptand-Based Manganese(II)–Cobalt(II) Ferrimagnet with a Three-Dimensional Honeycomb Open-Framework Architecture.** *Angewandte Chemie Int. Ed.* 2008, 47, 4211–4216.
28. LISNARD, L.; CHAMOREAU, L-S.; LI, Y.; JOURNAUX, Y. **Solvothermal Synthesis of Oxamate-Based Helicate: Temperature Dependence of the Hydrogen Bond Structuring in the Solid.** *American Chemical Society*, 12, 4955-4962, 2012.
- 29 Tamires S. Fernandes, Wanessa D. C. Melo, Lucas H. G. Kalinke, Renato Rabelo, Ana K. Valdo, Cameron C. da Silva, Felipe T. Martins, Pedro Amorós, d Francesc Lloret, Miguel Julve, Danielle Cangussu. **2D and 3D mixed MII/Cull metal–organic frameworks (M = Ca and Sr) with N,N'-2,6-pyridinebis(oxamate) and oxalate: preparation and magneto-structural study.** *Dalton Transactions*, 2018, 47, 11539.
30. SIMÕES, T. R. G.; PIM, W. D.; SILVA, I. F.; OLIVEIRA, W. X. C.; PINHEIRO, C. B.; PEREIRA, C. L. M.; LLORET, F.; JULVE, M.; STUMPF, H. O. **Solvent-driven dimensionality control in molecular systems containing Cu^{II}, 2,2'-bipyridine and an oxamato-based ligand.** *The Royal Society of Chemistry*, 15, 10165-10170, 2013.
31. STEINER, T. **The Hydrogen Bond in the Solid State.** *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41 (2002), p. 48.
32. GUIMARÃES, C. R. W. **As Múltiplas Contribuições para a Complexação Proteína-Ligante: Consequências em Drug Design.** *Rev. Virtual Quim.*, 2012, 4 (4), 348-364.
33. SINNOKROT, M. O.; SHERRILL, C. D. **Substituent Effects in π - π Interactions: Sandwich and T-Shaped Configurations.** *Journal of the American Chemical Society* 2004 126 (24), 7690-7697.
34. SPACKMAN, M. A.; JAYATILAKA, D. **Hirshfeld surface analysis.** *CrystEngComm*, 2009, 11, 19–32.
35. SPACKMAN, M. A.; BYROM, P. G. **A novel definition of a molecule in a Crystal.** *Chemical Physics Letters*, 267 (1997) 215-220.
36. MCKINNON, J. J.; et al. **Towards quantitative analysis of intermolecular interactions with Hirshfeld surfaces.** *Chem. Commun.*, 2007, 3814–3816.

37. SPACKMAN, M. A.; et al. **Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals**. *CrystEngComm*, 2002, 4(66), 378–392.
38. SANTOS, A. F.; BROTTTO, D. F.; FAVARIN, L. R.V.; CABEZA, N. A.; ANDRADE, GEZIEL R.; BATISTOTE, CAVALHEIRO, A. A.; NEVES, A.; RODRIGUES, D. C.M.; ANJOS, A. **Study of the antimicrobial activity of metal complexes and their ligands through bioassays applied to plant extracts**. *Revista Brasileira de Farmacognosia*. Volume 24, Issue 3, 2014, pág 309-315.
39. GUIMARÃES, D.O.; MOMESSO, L.S.; PUPO, M.T. **Antibióticos: Importância terapêutica e perspectivas para a descoberta e desenvolvimento de novos agentes**. *Quimica Nova* 2010, 33, 667–679.
40. MADIGAN, M. T.; MARTINKO, J. M.; BENDER, K. S.; BUCKLEY, D. H.; STAHL, D. A. **Microbiologia de Brock**. Editora Artmed, 14^a edição, Porto Alegre, 2016.
41. GINSBURG, I. **Role of lipoteichoic acid in infection and inflammation**. *Lancet Infect Dis*. 2002, Mar;2(3):171-9.
42. ANVISA. **Antimicrobianos – bases teóricas e usos clínicos**. Disponível em <https://www.anvisa.gov.br/servicosaude/controlere/rede_rm/cursos/rm_controlere/opas_web/modulo1/conceitos.htm>. Acesso 03/10/21.
43. LOCATELLI, Aline. **Síntese, cristalografia e atividade biológica de complexos triazenidos DE Au(I), Ag(I), Pd(II) E Pt(II)**. Tese de doutorado do programa de Pós-graduação em Química da UFSM, Rio Grande do Sul, 2012.
44. ROSA, Iara M. L. **Síntese, cristalografia e atividade biológica de complexos de Paládio(II), Cobre (II) e Níquel (II) com benzofenonas hidroxiladas**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Alfenas, Minas Gerais, 2012.
45. OLIVEIRA, W. X. C. **Complexos Metálicos como Ligantes: Síntese e Estudo das Propriedades de Magnetos Moleculares Contendo Paládio(II)**. 2013, 154, Universidade de Minas Gerais, Belo Horizonte.
46. Program APEX3. **Bruker AXS Inc.**, Madison, WI (2015).
47. G. M. Sheldrick, SHELX – Programs for crystal structure determination (SHELXT) and refinement (SHELXL-2014), *Acta Crystallographica* (2008) A64, 112-122, (2015) C71, 3-8 and (2015) A71, 3-8.
48. *'International Tables for X-ray Crystallography'*. **Kluwer Academic Publishers**, Dordrecht (1992). Vol. C, pp. 500, 219 and 193.
49. FARRUGIA, L. J. *Journal of Applied Crystallography*.45, 2012, 849–854.

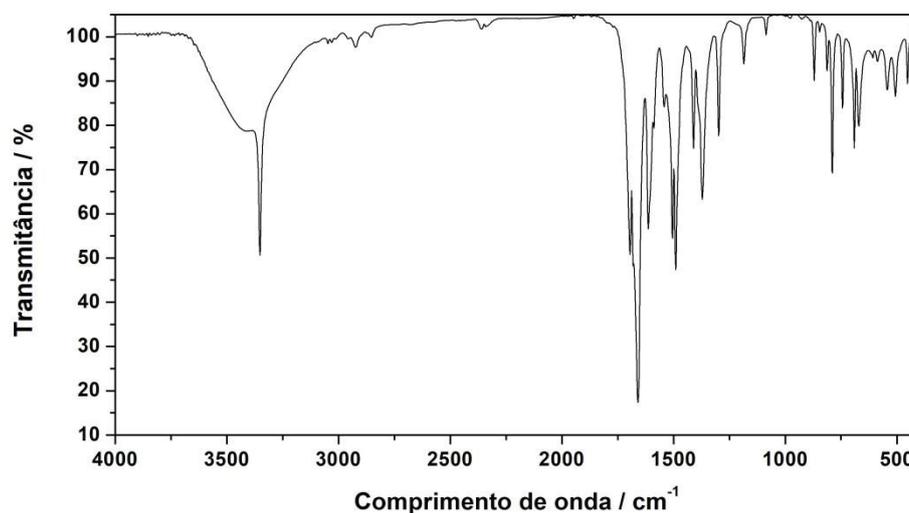
50. EARNSHAW, A. **Introduction to Magneto Chemistry**. Academic press INC. LTD. London, W.I, 1968.
51. FERNÁNDEZ, I.; et al. Ferromagnetic coupling through spin polarization in a dinuclear copper(II) metallacyclophane. **Angewandte Chemie Int**, Ed., 40 (2001), pp. 3039-3042.
52. OLIVEIRA, W. X. C. **Engenharia de Cristais Aplicada na Modulação de Propriedades de Magnetos Moleculares**. 2016, 215, Universidade de Minas Gerais, Belo Horizonte.
53. WIEGAND, I.; HILPERT, K.; HANCOCK, R. E. W. **Agar and broth dilution methods to determine the minimal inhibitory concentration (MIC) of antimicrobial substances**. *Nature Protocols*, v. 3, n. 2, p. 163-175, 2008.
54. MARTIN, A.; MORCILLO, N.; LEMUS, D.; MONTORO, E.; TELLES, M. A. S.; SIMBOLI, N.; PONTINO, M.; PORRAS, T.; LEON, C.; VELASCO, M.; CHACON, L.; BARRERA, L.; RITACCO, V.; PORTAELS, F.; PALOMINO, J. C. **Multicenter study of MTT and resazurin assays for testing susceptibility to first-line anti-tuberculosis drugs**. *International Journal of Tuberculosis and Lung Disease*. v. 9, n.8, p. 901- 906, 2005.
55. TANDON et al., (2021). **J2suscep: Calculation of magnetic exchange coupling and temperature dependence of magnetic susceptibility**. *Journal of Open Source Software*, 6(63), 2838.
56. DRAHOŠ, B.; ANTAL, P.; ŠALITROŠ, I.; HERCHEL, R. **Magnetic Properties of Fe(II) Complexes of Cyclam Derivative with One *p*-Aminobenzyl Pendant Arm**. *Metals* 2020, 10, 366.

ANEXOS

ANEXO I

A Figura 68 mostra o Espectro de absorção na região do infravermelho do ligante K_2H_2mpyba .

Figura 68. Espectro de absorção na região do infravermelho do ligante K_2H_2mpyba .



Fonte: A autora (2022).

A Tabela 29 mostra as tentativas de atribuições das bandas referentes ao espectro do K_2H_2mpyba representado na Figura 68.

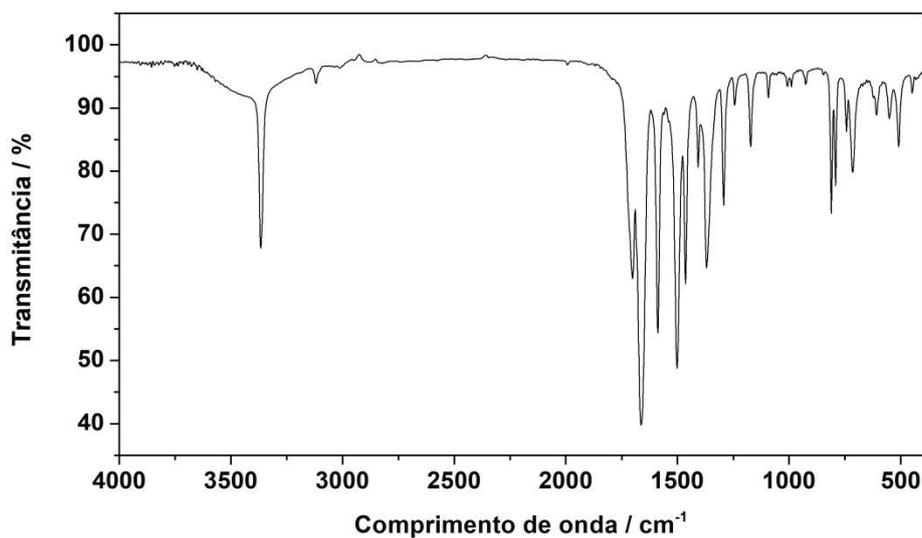
Tabela 29. Tentativas de atribuições das bandas do espectro de absorção na região do infravermelho do ligante K_2H_2mpyba .

Tentativa de atribuições	Número de onda / cm^{-1}
ν N-H de amida	3350
ν C=O éster	1695
ν C=O amida	1660
ν C-C anel aromático	1504, 1488
ν C-N	1369
Deformação N-H	1296
Deformação C-H aromático	788
C=C aromático	505

Fonte: A autora (2022).

A Figura 69 mostra o Espectro de absorção na região do infravermelho do ligante K_2H_2mpyba .

Figura 69. Espectro de absorção na região do infravermelho do ligante K_2H_2mpyba .



Fonte: A autora (2022).

A Tabela 30 mostra as tentativas de atribuições das bandas referentes ao espectro do K_2H_2mpyba representado na Figura 69.

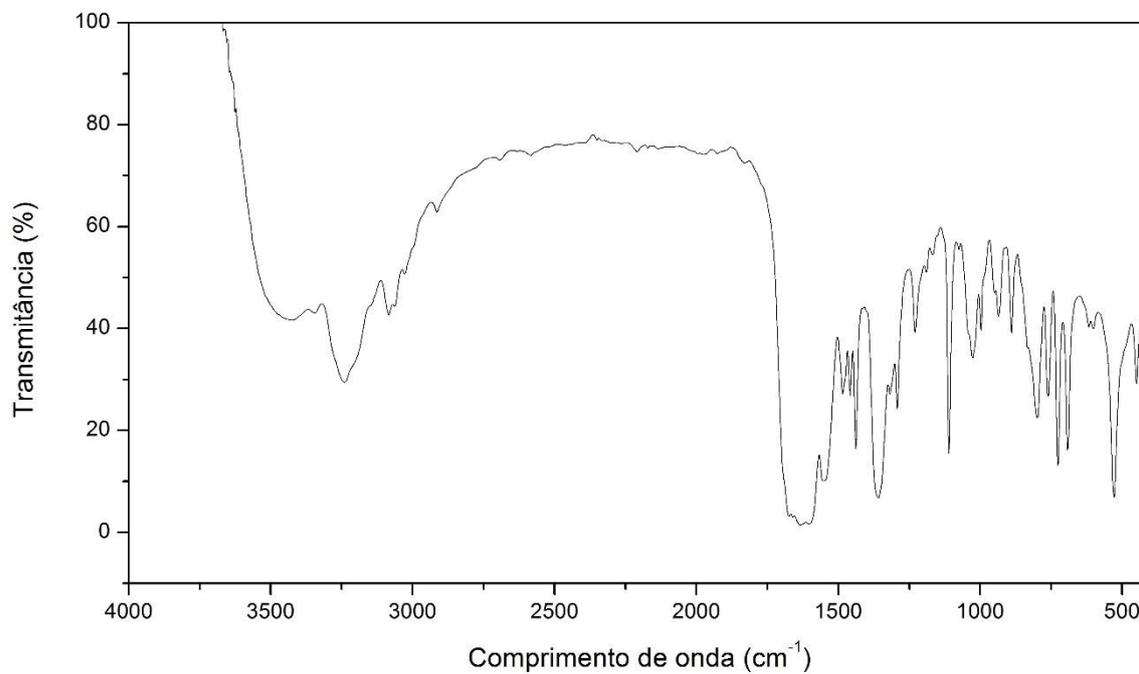
Tabela 30. Tentativas de atribuições das bandas do espectro de absorção na região do infravermelho do ligante K_2H_2mpyba .

Tentativa de atribuições	Número de onda / cm^{-1}
ν N-H de amida	3365
ν C-H aromático	3118
ν C=O éster	1703
ν C=O amida	1664
ν C-C anel aromático	1587, 1502, 1463
ν C-N	1369
Deformação N-H	1292
ν C-O=C	1172
Deformação C-H aromático	810, 792, 715
C=C aromático	509

Fonte: A autora (2022).

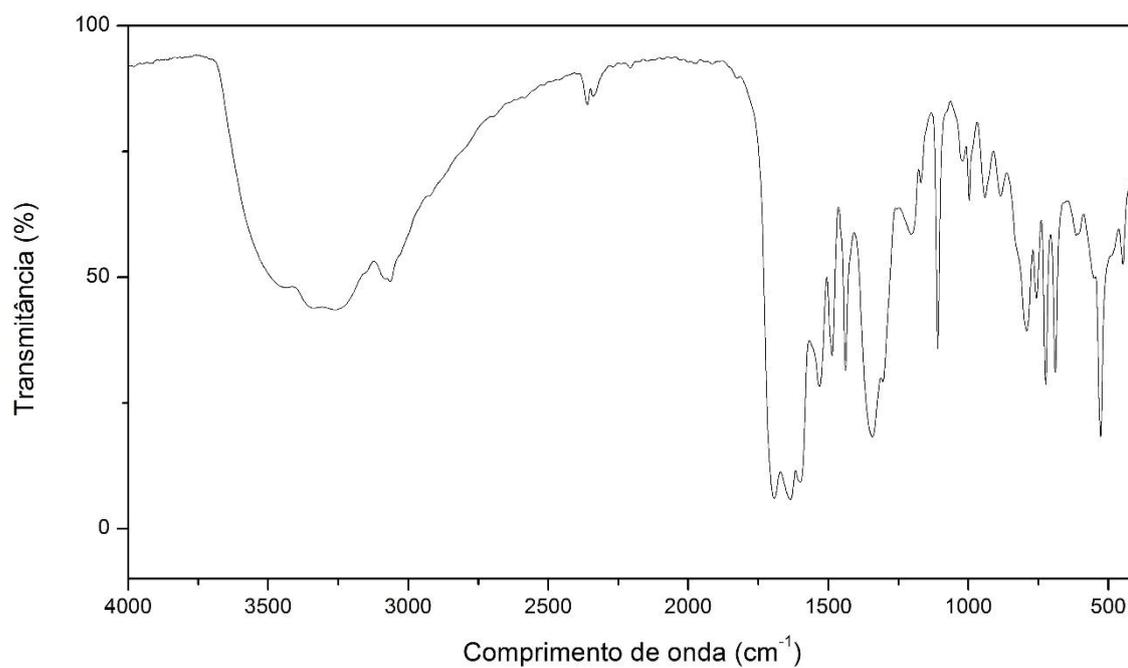
As Figuras 70-73 mostra o Espectro de absorção na região do infravermelho dos produtos M-Cu-p, M-Fe-p, M-Mn-p e M-Ni-p, respectivamente.

Figura 71. Espectro de absorção na região do infravermelho do M-Cu-p.



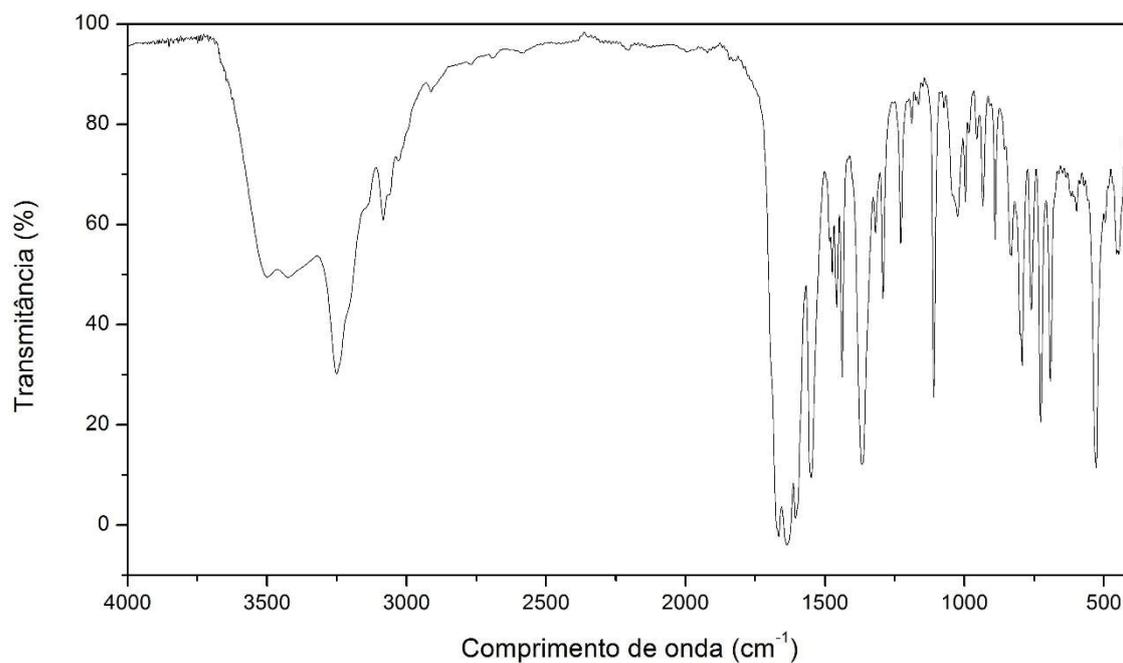
Fonte: A autora (2022).

Figura 72. Espectro de absorção na região do infravermelho do M-Fe-p.



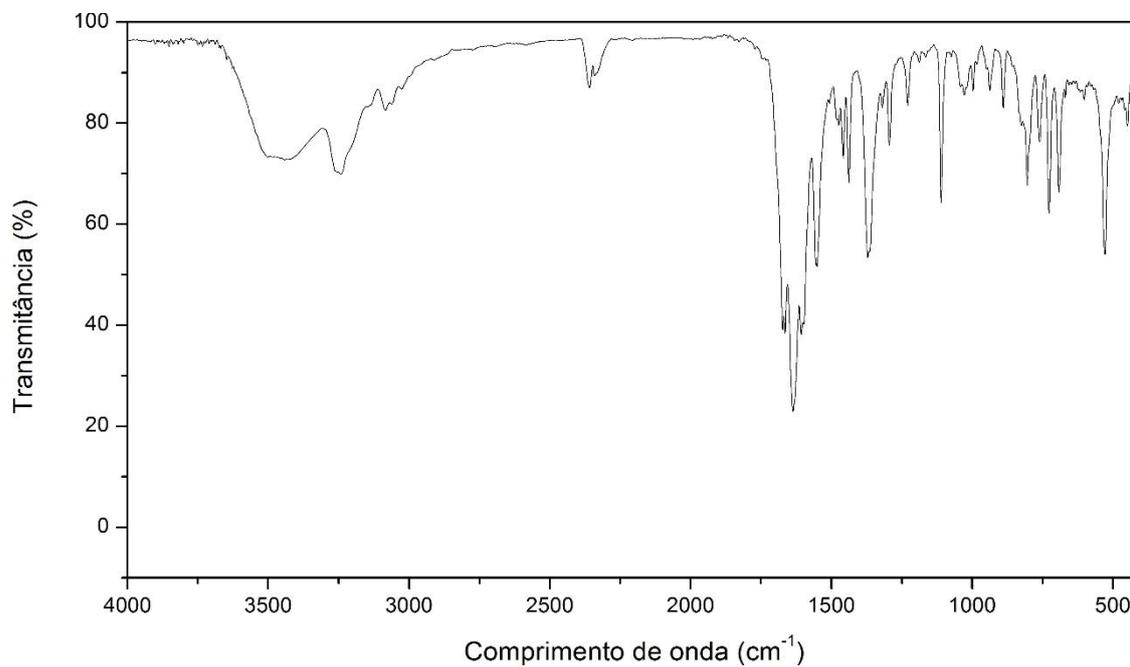
Fonte: A autora (2022).

Figura 73. Espectro de absorção na região do infravermelho do M-Mn-p.



Fonte: A autora (2022).

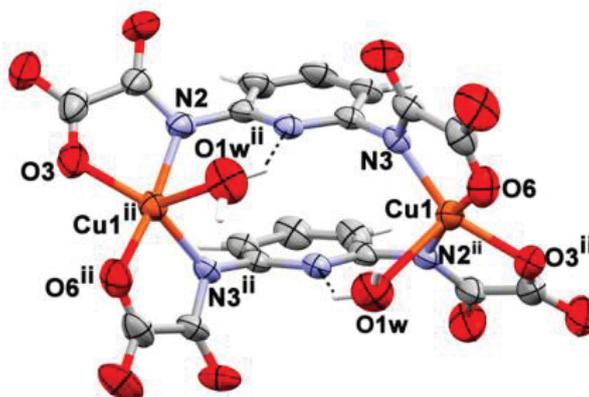
Figura 74. Espectro de absorção na região do infravermelho do M-Ni-p.



Fonte: A autora (2022).

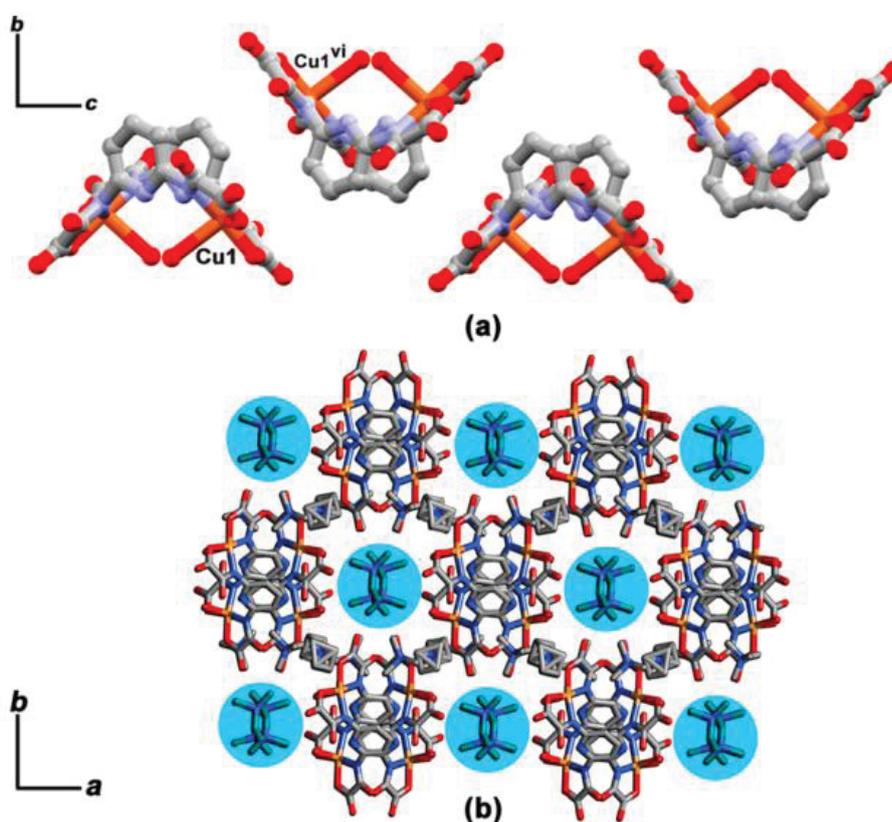
ANEXO II

Figura 75. Vista em perspectiva da unidade de $[\text{Cu}_2(\text{mpyba})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$ de $(\text{Me}_4\text{N})_4[\text{Cu}_2(\text{mpyba})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**) $(\text{Me}_4\text{N})_4[\text{K}_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{mpyba})_4(\text{H}_2\text{O})_{6,8}] \cdot 1,6\text{H}_2\text{O}$ (**2**) e $[\text{Na}_6\text{Cu}_2(\text{mpyba})_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**3**) com a numeração de átomos de cobre(II). Os elipsóides térmicos são desenhados a 50% nível de probabilidade, e os átomos de hidrogênio são mostrados na forma de gravetos.



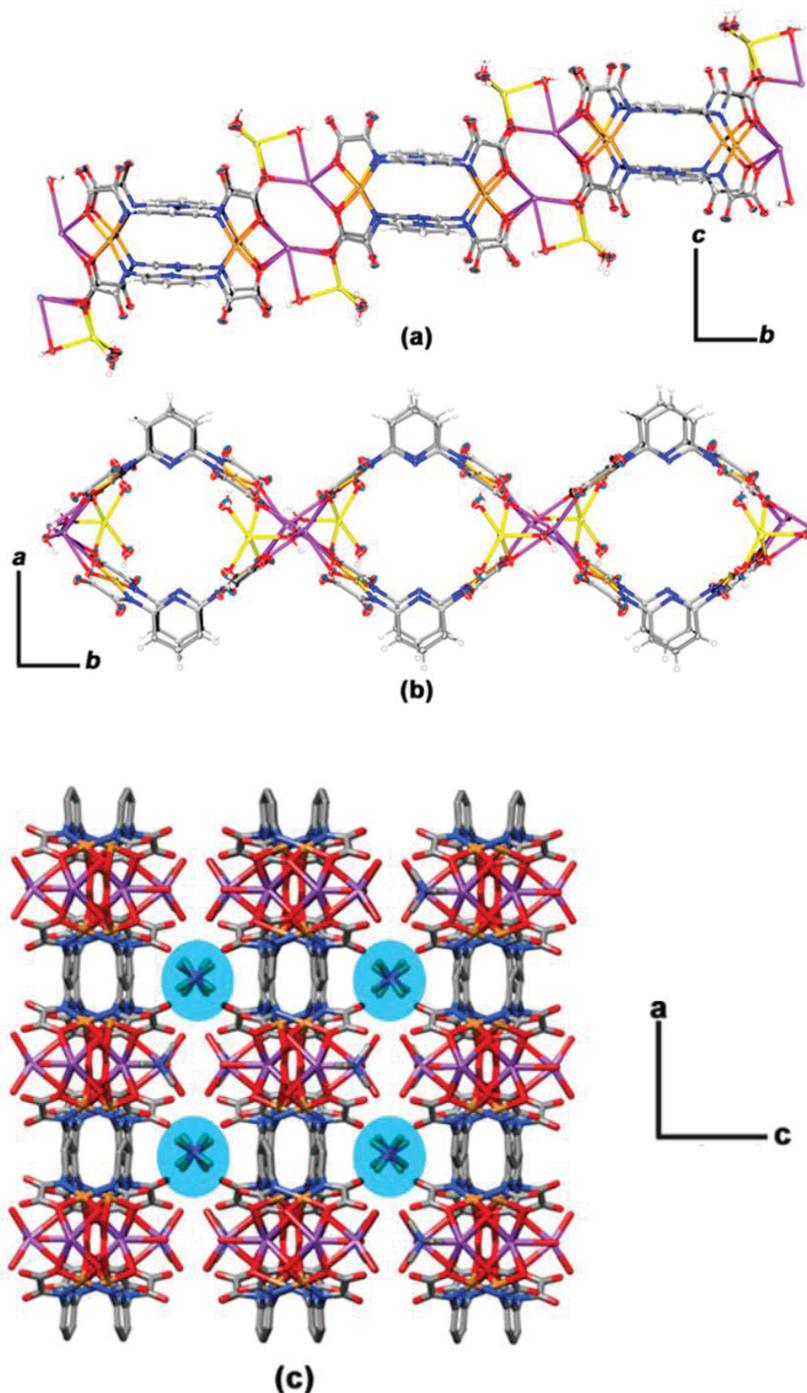
Fonte: Fernandes et al. (2016).²⁶

Figura 76. (a) Vista do empacotamento cristalino no plano bc para (**1**). (b) Empacotamento cristalino geral de (**1**) com os canais de tetrametilamônio destacados em azul. Os átomos de hidrogênio são omitidos nas duas imagens por uma questão de clareza, os átomos não-hidrogênio são mostrados como esferas de raio arbitrário em (a) ou bastões em (b).



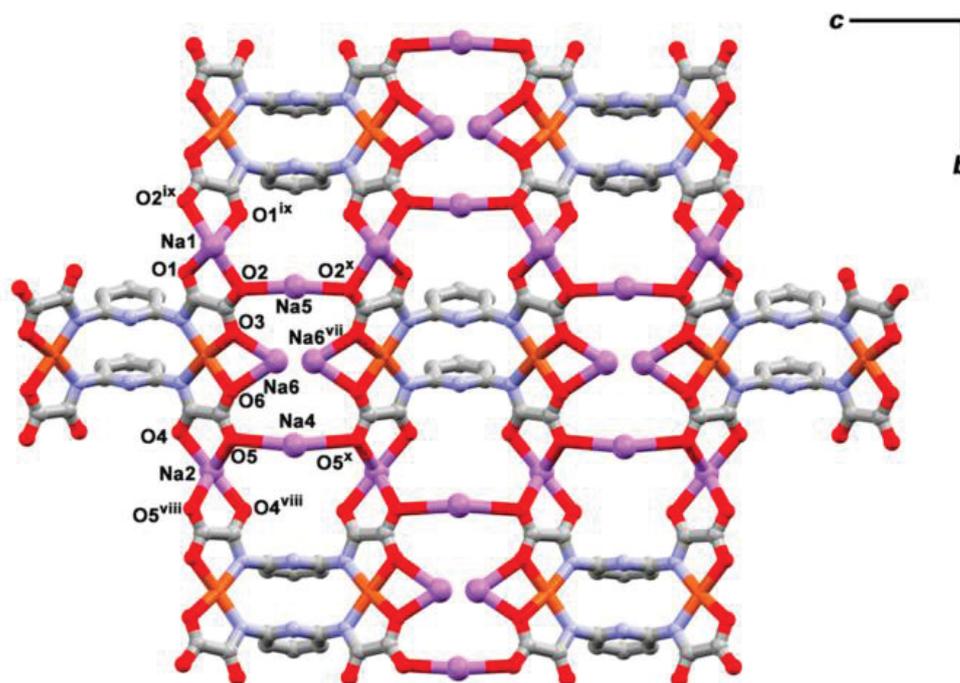
Fonte: Fernandes et al. (2016).²⁶

Figura 77. (a) Vista lateral e (b) superior de três gaiolas cruzadas dando origem a cadeias de **(2)** paralelas ao eixo cristalográfico b. O as moléculas de água da gaiola também estão incluídas em (a) e (b). Átomos que não são de hidrogênio são mostrados como elipsóides de probabilidade de 30% e os átomos de hidrogênio são desenhada com esferas de raio arbitrário. (c) O empacotamento cristalino geral de **(2)** com os canais do tetrametilamônio estão destacados em azul. O polímero de coordenação 1D cresce conforme a projeção mostrada no plano ac.



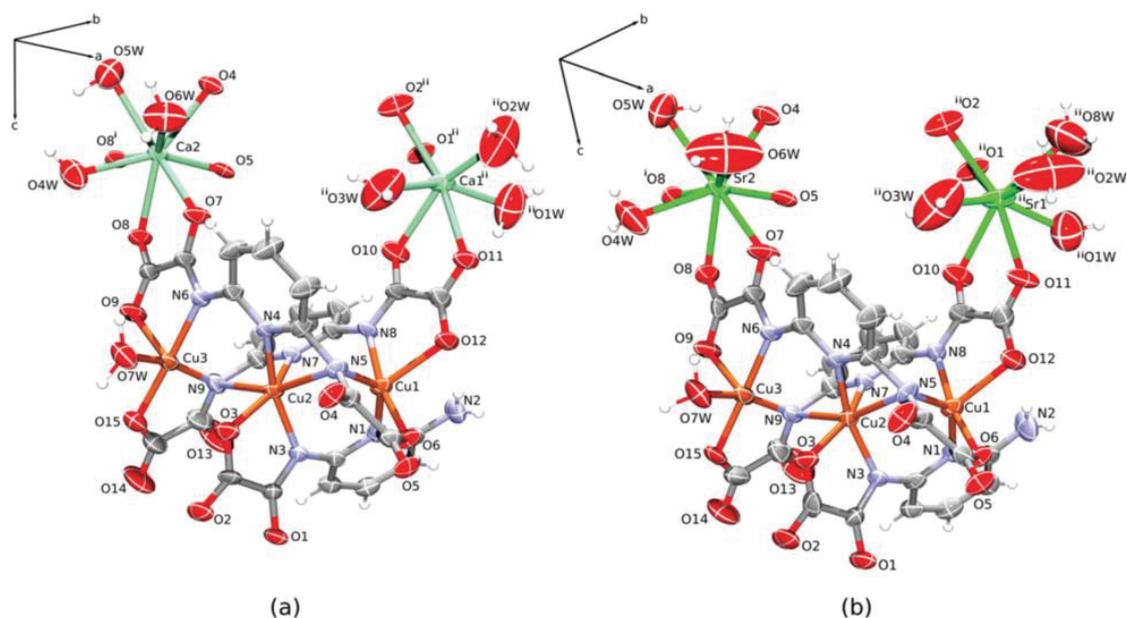
Fonte: Fernandes et al. (2016).²⁶

Figura 78. Vista de um fragmento da estrutura da camada de **(3)**. Moléculas de água e átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Todos os átomos são desenhados com esferas de raios arbitrários.



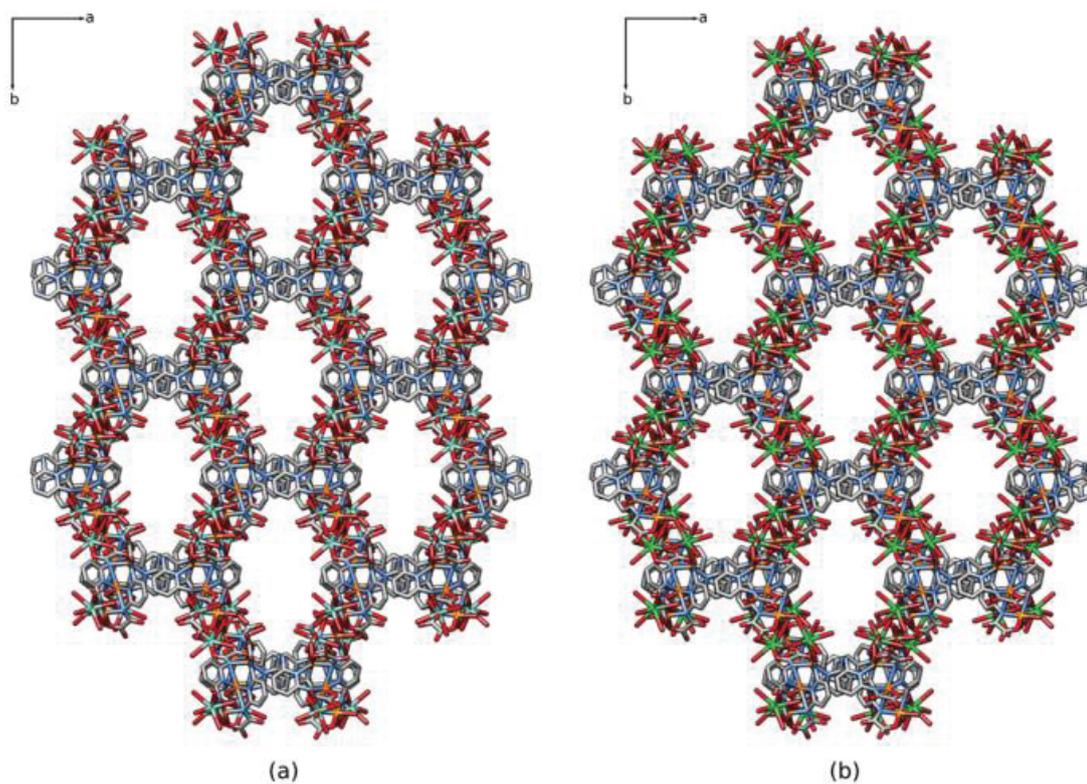
Fonte: Fernandes et al. (2016).²⁶

Figura 79. Blocos de construção coordenados para Ca^{2+} em **(4)** $\text{Ca}_2\text{Cu}_3(\text{mpyba})_2(2\text{-apyma})(\text{H}_2\text{O})_7 \cdot 8,3\text{H}_2\text{O}$ (a) e Sr^{2+} em **(5)** $[\text{Sr}_2\text{Cu}_3(\text{mpyba})_2(2\text{-apyma})(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 11,6\text{H}_2\text{O}$ (b) com as moléculas de água coordenadas. Os átomos não hidrogênio são mostrados como elipsóides térmicos coloridos desenhados no nível de probabilidade de 50%. Os átomos de hidrogênio são representados como esferas brancas. Moléculas de água com ocupação integral, bem como o rótulo de átomos de hidrogênio e carbono foram omitidos para maior clareza.



Fonte: Fernandes et al. (2018).²⁹

Figura 80. Arranjo em favo de mel em **3** (a) e **4** (b) ao longo do plano ab mediado pela coordenação dos cátions alcalino-terrosos e a interação interações moleculares. As moléculas de água com ocupação não integral estão localizadas nos poros, mas foram omitidas para maior clareza.



Fonte: Fernandes et al. (2018).²⁹

Figura 81. Unidade de bloco de construção de $[\text{Sr}_{4,5}\text{Cu}_4(\text{mpyba})_4(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_{20}] \cdot 8,5\text{H}_2\text{O}$ (**6**) coordenada aos íons Sr^{2+} com o moléculas de água coordenadas e livres. Os átomos não hidrogênio são desenhados com 50% de probabilidade em elipsóides e átomos de hidrogênio são representados como esferas brancas.

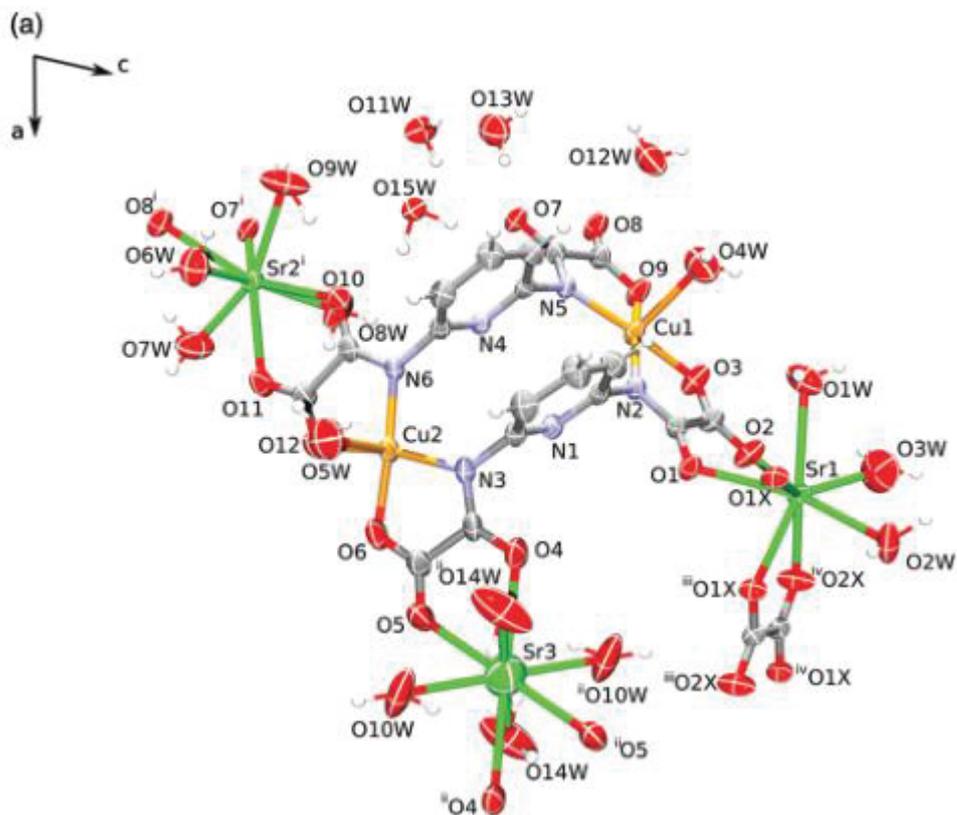
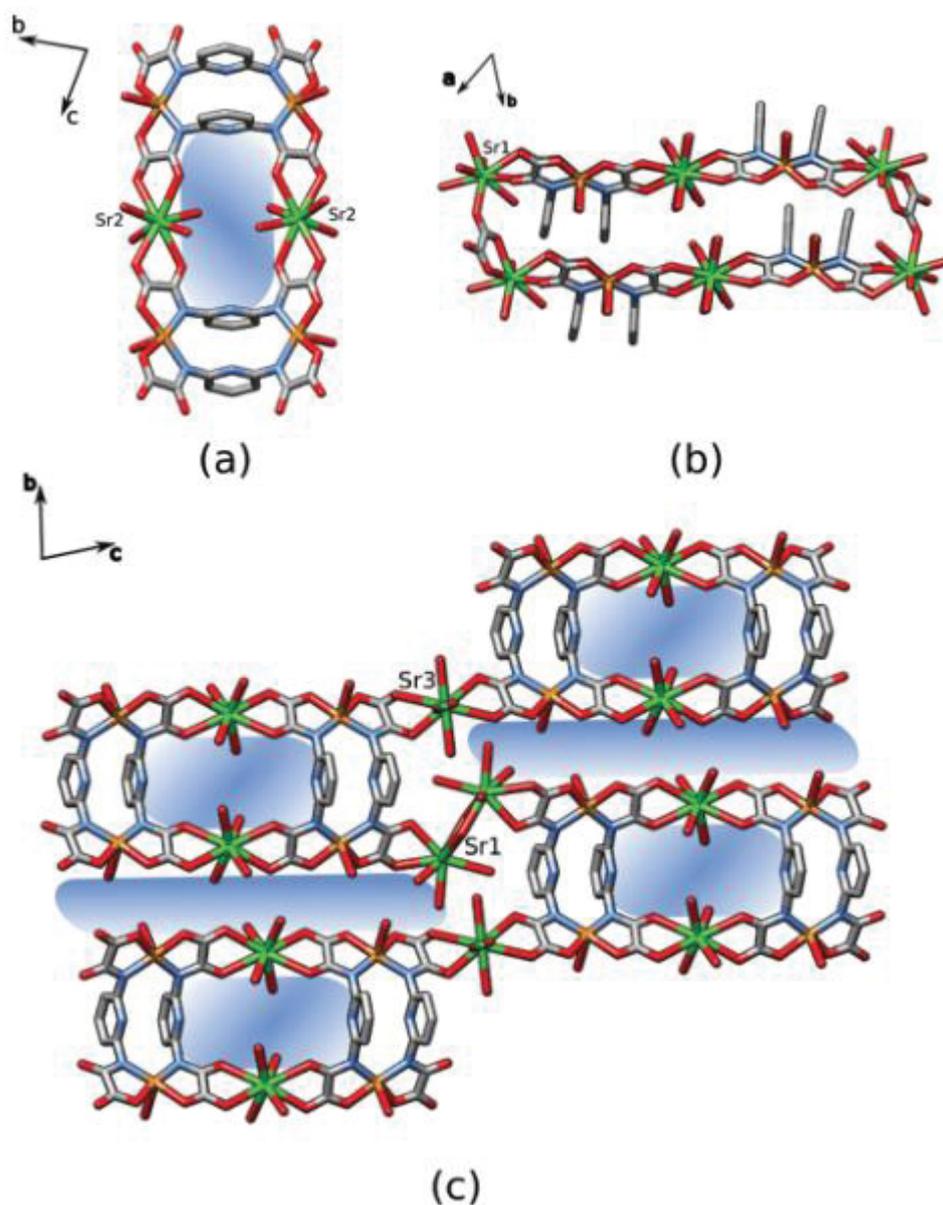


Figura 82. Empacotamento da estrutura **(6)** mostrando a expansão do polímero através da conexão de dois blocos de construção (a) paralelos ao plano bc e (b) ao longo do eixo cristalográfico a, em (c) uma vista de um fragmento da estrutura 3D resultante formada pela conexão do bloco principal através dos cátions Sr^{2+} (os canais de água são representados como formas sombreadas em azul).



Fonte: Fernandes et al. (2018).²⁹

ANEXO III

Tabelas com cálculos das contribuições diamagnéticas para os produtos **M-Mn-c**, **M-Fe-c**, **M-Co-c** e **M-Ni-c** considerando a fórmula molecular genérica $(PPh_4)_2[M_2(H_2mpba)_3].2DMSO.4H_2O$.

Tabela 31. Contribuições diamagnéticas para os grupos orgânicos do complexo $(PPh_4)_2[M_2(H_2mpba)_3].2DMSO.4H_2O$.

Átomo	C	H	N	O	O =	P	S	C anel	Total
Contribuição	-6	-2,93	-5,57	-4,61	-3,36	-26,3	-15	-0,24	(10⁻⁶emu/mol)
Quantidade	16	54	6	10	24	2	2	66	
Total (10⁻⁶emu/mol)	-96	-158,22	-33,42	-46,1	-80,64	-52,6	-30	-15,84	-496,98

Fonte: A autora (2022).

Tabela 32. Contribuições diamagnéticas para íons metálicos do complexo $(PPh_4)_2[M_2(H_2mpba)_3].2DMSO.4H_2O$ e a contribuição diamagnética total.

Metais	Fe	Mn	Co	Cu	Ni
Contribuição	-13	-14	-12	-11	-12
Quantidade	2	2	2	2	2
Total (10⁻⁶emu/mol)	-26	-28	-24	-22	-24
Complexos	M-Fe-c	M-Mn-c	M-Co-c	M-Cu-c	M-Ni-c
Total (10⁻⁶emu/mol)	-522,98	-524,98	-520,98	-518,98	-520,98

Fonte: A autora (2022).