

UFGD

UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MARIANA LETICIA MUNIN CAMARGO

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS PARA APLICAÇÃO DE
COMPLEXOS COM LIGANTE DERIVADO DE 2-FURIL-3-HIDROXICROMONA
E CLORETO DE NICOTINOÍLA

Dourados-MS

2021

MARIANA LETICIA MUNIN CAMARGO

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS PARA APLICAÇÃO DE
COMPLEXOS COM LIGANTE DERIVADO DE 2-FURIL-3-HIDROXICROMONA
E CLORETO DE NICOTINOÍLA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós
Graduação em Química da Faculdade de
Ciências Exatas e Tecnologia da
Universidade Federal da Grande Dourados,
como requisito parcial para obtenção do
título de Mestre em Química.

Orientadora: Vânia Denise Schwade.

Co-orientadora: Cristiane Storck Schwalm.

Dourados-MS

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

C173s Camargo, Mariana Leticia Munin
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS PARA APLICAÇÃO DE COMPLEXOS COM
LIGANTE DERIVADO DE 2-FURIL-3-HIDROXICROMONA E CLORETO DE NICOTINOÍLA
[recurso eletrônico] / Mariana Leticia Munin Camargo. -- 2021.

Arquivo em formato pdf.

Orientadora: Vânia Denise Schwade.

Coorientadora: Cristiane Storck Schwalm.

Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade Federal da Grande Dourados, 2021.

Disponível no Repositório Institucional da UFGD em:

<https://portal.ufgd.edu.br/setor/biblioteca/repositorio>

1. Aroil cromona. 2. compostos de coordenação. 3. fotocatalise. I. Schwade, Vânia Denise. II. Schwalm, Cristiane Storck. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

©Direitos reservados. Permitido a reprodução parcial desde que citada a fonte.



Termo de Aprovação

Após a apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora foi emitido o parecer APROVADO, para a dissertação intitulada: “**Síntese, caracterização e estudos para aplicação de complexos com ligante derivado de 2-furil-3-hidroxicromona e cloreto de nicotinoíla**”, de autoria de **Mariana Leticia Munin Camargo**, apresentada ao Programa de Mestrado em Química da Universidade Federal da Grande Dourados.

Profa. Dra. Vânia Denise Schwade (Orientadora-UFGD)
Presidente da Banca Examinadora

Prof. Dr. Eliandro Faoro
Membro Examinador (UFGD)

Prof. Dr. Sailer Santos dos Santos
Membro Examinador (UFSM)

“Nada é tão nosso quanto os nossos
sonhos”

(Friedrich Nietzsche)

AGRADECIMENTOS

A Deus, que permitiu que tudo isso acontecesse, pelo dom da vida e por seu infinito amor.

Aos meus pais, Marli e Antonio, e à minha avó Antonia, por todo apoio, amor, incentivo e confiança que sempre depositaram em mim e nos meus sonhos.

À minha família, especialmente Aleoni, Nair e Juliene que sempre me apoiaram, incentivaram e se fizeram presentes, mesmo à distância.

À professora Dra. Vânia Denise Schwade, pela oportunidade de trabalho em pesquisa, desde a graduação, pela valiosa orientação e pelos conhecimentos compartilhados. De todos esses anos, levo muitas aprendizagens para os novos ciclos acadêmicos e profissionais que virão. Não posso deixar de agradecer, também, por todo apoio durante o período que passei em Santa Maria.

À professora Dra. Cristiane Storck Schwalm pela co-orientação e contribuição com este trabalho.

Aos professores Dr. Sailer Santos dos Santos e Dr. Eliandro Faoro pelas valiosas sugestões apresentadas durante o exame de qualificação.

À professora Dra. Natália de Freitas Daudt, pelas medidas de espectroscopia de energia dispersiva de raios X.

À professora Dra. Marli Matiko Anraku de Campos e sua aluna de doutorado, Grazielle Guidolin Rossi pelo estudo da atividade antimicrobiana dos compostos.

Ao professor Dr. Alexandre Cuin pelo cálculo das estruturas a partir das medidas de raios X em pó.

Ao meu namorado Gustavo, por sempre acreditar em mim e apoiar minhas escolhas. Pelo carinho, companheirismo, incentivo, otimismo e paciência durante essa jornada. Por me permitir compartilhar as dificuldades e as alegrias.

Às amigas do Laboratório de Síntese e Caracterização Molecular, Thalita, Yara e Yasmin pelo companheirismo, trocas de ideias e momentos de confraternização.

Às amigas com quem compartilhei os anos de graduação e que continuaram presentes durante o período de mestrado, Grazielle, Kéthelin e Thais pela amizade, incentivo, torcida e companheirismo durante os momentos de frustração e de alegria.

Aos professores e colegas do Laboratório de Materiais Inorgânicos, pela hospitalidade ao me receber em seu grupo em Santa Maria.

À CAPES pela bolsa concedida.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

3-CNpy	3-cianopiridina
3HC-F	2-(furan-2-il)-3-hidroxi-4 <i>H</i> -cromen-4-ona
bdt	1,2-benzenoditiolato
bpy	Bipiridina
COSY	<i>Correlation Spectroscopy</i> (espectroscopia de correlação)
DCC	N,N'-diciclohexilcarbodiimida
depc	dietilpiridina-2,6-dicarboxilato
DMAP	4-dimetilaminopiridina
DMF	N,N-dimetilformamida
dmgH	Dimetilglioximato
DMSO	Dimetilsulfóxido
dppc	diisopropilpiridina-2,6-dicarboxilato
dsbtmp	2,9-di(sec-butil)-3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolina
E.I.	espectrometria de massas com ionização por impacto de elétrons
EDS	<i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i> (espectroscopia de energia dispersiva de raios X)
E _g	<i>energy gap</i> (lacuna de banda)
FT-IV	espectroscopia no infravermelho com transformações de Fourier
HL2	metil 2-metil-3-(piridina-4-carbonilamino)benzoato <i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation spectroscopy</i>
HMBC	(espectroscopia heteronuclear de correlação entre múltiplas ligações)
HSQC	<i>Heteronuclear Single Quantum Coherence spectroscopy</i> (espectroscopia heteronuclear de coerência simples quântica)
IL-2	1,3-dimetil-2,3-di-hidro-1 <i>H</i> -imidazo[4,5- <i>f</i>][1,10]fenanthrolina-2-il
L1	1,10-fenantrolina-5,6-diona
L2	5-(3a,11b-di-hidro-1 <i>H</i> -imidazo[4,5- <i>f</i>][1,10]fenantrolin-2-il)-2-ácido hidroxibenzóico
L3	4-(3a,11b-di-hidro-1 <i>H</i> -imidazo[4,5- <i>f</i>][1,10]fenantrolin-2-il)-2-ácido hidroxibenzóico
<i>m/z</i>	razão massa/carga
N-3EC-F	nicotinoil-2-(furan-2-il)-4-oxo-4 <i>H</i> -cromen-3-ona

NAm	Nicotinamida
NN (1)	4,7-difenil-1,10-fenantrolina
NN (2)	4,7-difenil-1,10-fenantrolina
phen	Fenantrolina
PP (1)	9,10a-dihidro-9,9-dimetil-4,5-bis(difenilfosfino)-8a <i>H</i> -xantena
PP (2)	10,10a-dihidro-10-(4a,10a-dihidro-2,8-dimetil-4-(2,8-dimetil-4a <i>H</i> - fenoxafosfinin-10(10a <i>H</i>)-il)fenoxatiin-6-il)-2,8-dimetil-4a <i>H</i> - fenoxafosfinina
Py	Piridina
qpy	2,2':6',2'':6,2''' - quaterpiridina
RMN	espectroscopia de ressonância magnética nuclear
salen	N,N'-bis(salicilideno)etilenodiamino
T.A.	Temperatura Ambiente
THF	Tetrahidrofurano
δ	vibração de deformação angular (na espectroscopia no infravermelho)
v	vibração de estiramento (na espectroscopia no infravermelho)

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados da coleta de intensidades e refinamento da estrutura do ligante N-3EC-F e dos complexos $[\text{Cu}(\text{N-3EC-F})_2(\text{NCS})_2]_n$ e $[\text{Mn}(\text{N-3EC-F})_2\text{Cl}_2]_n$	49
Tabela 2 – Principais bandas observadas no espectro vibracional no infravermelho para a cromona (valores dados em cm^{-1}).	56
Tabela 3 – Principais bandas observadas no espectro vibracional no infravermelho para os ligantes desse trabalho (valores dados em cm^{-1}).	59
Tabela 4 – Acoplamentos observados no espectro HMBC da N-3EC-F	64
Tabela 5 – Principais bandas observadas no espectro vibracional no infravermelho para os compostos 1–5 (valores dados em cm^{-1}).	68
Tabela 6 – Percentual atômico obtido para os compostos 1–5 , na análise de EDS.	72
Tabela 7 – Comprimentos e ângulos de ligação, em Å, da N-3EC-F e do complexo 1 .*	74
Tabela 8 – Transições eletrônicas da N-3EC-F e dos compostos 1–5 em DMF.....	75
Tabela 9 – Transições eletrônicas da N-3EC-F e dos compostos 1–5	78
Tabela 10 – Perfil de susceptibilidade, in vitro, da <i>Mycobacterium abscessus</i> , <i>Mycobacterium massiliense</i> e <i>Mycobacterium fortuitum</i>	85
Tabela 11 – Principais bandas observadas no espectro vibracional no infravermelho para os compostos 5s1–5s3 (valores dados em cm^{-1}).	88
Tabela 12 – Percentual atômico obtido para os compostos 5 e 5s1–5s3 na análise de EDS.....	91
Tabela 13 – Transições eletrônicas da N-3EC-F e dos compostos 5s1–5s3	94
Tabela 14 – Principais bandas observadas no espectro vibracional no infravermelho para os compostos 5s3 e 6 (valores dados em cm^{-1}).	96
Tabela 15 – Comprimentos e ângulos de ligação, em Å, da N-3EC-F e do complexo de Cu^{II}	98
Tabela 16 – Principais bandas observadas no espectro vibracional infravermelho para os compostos 5n1–5n3 (valores dados em cm^{-1}).	101
Tabela 17 – Percentual atômico obtido para os compostos 5 e 5n1–5n3 na análise de EDS.....	106
Tabela 18 – Transições eletrônicas da N-3EC-F e dos compostos 5n1–5n3	110

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 – Reação de obtenção de bis(cromona) com espaçador rígido ligando os dois cromóforos.	26
Esquema 2 – Reação de obtenção de cromona substituída nos oxigênios da hidroxila desprotonada.	27
Esquema 3 – Reação de obtenção de bis(cromona) a partir da reação da cromona com 4,4'-bisclorometildifenil.	27
Esquema 4 – Reação de obtenção de bis(cromona) a partir da reação do respectivo flavonoide com cloreto de tereftaloíla.	27
Esquema 5 – Reação de acilação entre a quercetina e cloreto de nicotinoíla.	28
Esquema 6 – Obtenção do éster metóxi benzoílico usando catálise de transferência de fase.	28
Esquema 7 – Reação de conjugação da quercetina ao ácido nicotínico.	29
Esquema 8 – Reação de obtenção de complexo de vanádio com a 2-(2-furil)-3-hidroxicromona como ligante.	29
Esquema 9 – Reação de obtenção de cubano de Ni ^{II} com a cromona como ligante.	30
Esquema 10 – Reação de obtenção dos complexos de Zn ^{II} e Sn ^{II} contendo a 3-hidroxicromona como ligante.	31
Esquema 11 – Estruturas de ressonância de um alquiléster.	32
Esquema 12 – Reação de obtenção dos complexos de Cu ^{II} com ligante dialquilpiridina-2,6-dicarboxilato.	32
Esquema 13 – Reação de obtenção do complexo [Cu ^{II} Cl ₂ (NAm) ₂] _n com ligante nicotinamida.	33
Esquema 14 – Reação de obtenção do complexo [MCl ₂ (3-CNpy) ₂] _n com ligante 3-cianopiridina.	34
Esquema 15 – Reação de obtenção dos complexos [Cu(HL ₂) ₂ Cl ₂] e [Cu(HL ₂) ₂ (SCN) ₂], com ligante piridina-carboxamida.	35
Esquema 16 – Reação de condensação aldólica para obtenção da chalcona furil-substituída.	50
Esquema 17 – Reação de obtenção da cromona furil-substituída a partir da oxidação da chalcona furil-substituída.	51
Esquema 18 – Reação de obtenção da N-3EC-F a partir da reação da cromona com o cloreto de nicotinoíla.	51
Esquema 19 – Reação de obtenção dos compostos com metais da primeira série de transição com ligante N-3EC-F	52
Esquema 20 – Reação de obtenção de compostos de Cu ^{II} com ligante N-3EC-F , utilizando CuSO ₄ ·5H ₂ O e KX.	53
Esquema 21 – Reação de obtenção dos compostos de Cu ^{II} com ligante N-3EC-F , utilizando Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O e KX.	54

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** — Estrutura básica de flavonoides. A porção cromona está em destaque [3]. 20
- Figura 2** — Estrutura de biflavonoides constituídos de flavonoides ligados por (a) ligação C–O–C e (b) ligação C–C [5]. 21
- Figura 3** — Estruturas dos biflavonoides que apresentaram atividade antiagregante amiloide maior que a do flavonoide livre (a) [7]. 22
- Figura 4** — Estrutura do produto da acilação entre o derivado da quercetina e o ácido nicotínico [9]. 23
- Figura 5** — Estrutura do composto utilizado como ligante nesse trabalho. 24
- Figura 6** — Representação dos cubanos referentes à $[\text{Ni}_4(\text{L})_4(\text{OMe})_4(\text{MeOH})_4]$ e $[\text{Ni}_4(\text{L})_4(\text{OMe})_4(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, respectivamente. Átomos de hidrogênio foram omitidos para fins de clareza [20]. 30
- Figura 7** — Estrutura cristalina dos compostos (a) $[(\text{depc})(\text{Cl})\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-Cl})_2\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Cl})(\text{depc})]$ e (b) $[(\text{dppc})(\text{Cl})\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-Cl})_2\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Cl})(\text{dppc})]$ [21]. 33
- Figura 8** — Estrutura cristalina do composto $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{NAm})_2]_n$ [22]. 34
- Figura 9** — Estrutura cristalina do composto $[\text{MnCl}_2(3\text{-CNpy})_2]_n$ [23]. 35
- Figura 10** — Estrutura cristalina dos compostos (a) $[\text{Cu}(\text{HL}2)_2\text{Cl}_2]$ e (b) $[\text{Cu}(\text{HL}2)_2(\text{SCN})_2]$ [24]. 36
- Figura 11** — Complexo de Ru^{II} com biperidina, usado como fotossensibilizador em fotocatalise [28]. 38
- Figura 12** — Complexos de Ru^{II} com ligante imidazólico e biperidina ou fenantrolina, usados na fotocatalise da água [29]. 38
- Figura 13** — Complexos de Cu^{I} usados como fotossensibilizadores na produção de H_2 pela fotocatalise da água [30,31,32]. 39
- Figura 14** — Complexos de Co^{II} usados como fotocatalisadores em reações fotocatalíticas de redução da água [33,34]. 40
- Figura 15** — Complexo de Co^{II} e de Ir^{III} usados como fotocatalisador e fotossensibilizador, respectivamente, em reações fotocatalíticas de redução e oxidação da água [35]. 40
- Figura 16** — Complexos de Co^{III} usados como fotocatalisadores, junto com TiO_2 , em reações fotocatalíticas para produção de H_2 [36]. 41
- Figura 17** — Complexo de lactato de Co^{II} usado como co-catalisador em sistema fotocatalítico que usa CdS como catalisador para redução fotocatalítica da água [37]. 42
- Figura 18** — Complexos $\text{Co}(\text{salen})$ usados como fotocatalisadores em reações fotocatalíticas para produção de H_2 [38,39]. 42
- Figura 19** — Espectro na região do infravermelho da **3HC-F**. 56
- Figura 20** — Espectro de RMN de ^1H , obtido à frequência de 600 MHz, da 2-(furan-2-il)-3-hidroxi-4*H*-cromen-4-ona, na região de 8,4 a 6,5 ppm. 57
- Figura 21** — Espectro de RMN de ^{13}C da 2-(furan-2-il)-3-hidroxi-4*H*-cromen-4-ona, na região de 110 a 175 ppm. 58

Figura 22 — Espectro na região do infravermelho da N-3EC-F	59
Figura 23 — Espectro de massas do composto N-3EC-F	59
Figura 24 — Fragmentação do composto N-3EC-F	60
Figura 25 — Espectro de RMN de ^1H , obtido à frequência de 600 MHz, da N-3EC-F , na região de 9,7 a 6,4 ppm.....	61
Figura 26 — Espectro COSY da N-3EC-F , na região de 6,4 a 9,6 ppm.	62
Figura 27 — Espectro de RMN de ^{13}C da N-3EC-F , na região de 110 a 175 ppm.....	62
Figura 28 — Espectro HSQC da N-3EC-F , na região de 6,4 a 9,8 ppm.	63
Figura 29 — Espectro HMBC da N-3EC-F , na região de 6,4 a 9,6 ppm.	63
Figura 30 — Representação da estrutura do composto N-3EC-F . Os elipsoides térmicos anisotrópicos são mostrados com 50% de probabilidade.	65
Figura 31 — Difrátogramas de raios X em pó da N-3EC-F , e simulado a partir dos dados da medida de raios X do monocristal, utilizando o programa Platon.	66
Figura 32 — Modos de coordenação da N-3EC-F , pelos (a) oxigênios carbonílicos e (b) pelo átomo de nitrogênio.	67
Figura 33 — Espectro na região do infravermelho do complexo 5	68
Figura 34 — Espectro Raman do composto 5	69
Figura 35 — Difrátogramas de raios X em pó dos compostos 1–5	70
Figura 36 — Espectros de EDS dos compostos 1–5	71
Figura 37 — Gráfico de refinamento de Rietveld final para o complexo 1 , com gráfico de diferença e marcadores de pico na parte inferior. A região de alto ângulo (4 a 105° em 2 θ) é mostrada como inserção.	73
Figura 38 — Representação da (a) unidade assimétrica e (b) estrutura polimérica do composto 1 . Operadores de simetria: ‘ -x, y, 1,5-z; ‘ ’ -1+x, 1-y, 0,5+z; ‘ ’ 1-x, y, 1,5-z. Átomos de hidrogênio foram omitidos para fins de clareza.	74
Figura 39 — Espectros de absorção da N-3EC-F e dos complexos 1–5 em DMF. As curvas para comparativo não necessariamente encontram-se na mesma concentração.	75
Figura 40 — <i>Band gap</i> óptico da N-3EC-F dos compostos 1–5	76
Figura 41 — Espectros de absorção da N-3EC-F e dos complexos 1–5 , obtidos a partir do tratamento dos dados da refletância.....	78
Figura 42 — Espectro na região do infravermelho do compósito TiO₂–3	79
Figura 43 — <i>Band gap</i> óptico do TiO₂ e dos compósitos TiO₂–1–TiO₂–5	80
Figura 44 — Espectros de absorção dos compósitos TiO₂–1–TiO₂–5 , e do TiO₂ puro.	82
Figura 45 — Evolução de hidrogênio usando os compósitos TiO₂–1–TiO₂–5 , em comparação com o TiO₂ puro, em uma solução de água/TEOA, sob irradiação UV-Vis.	83
Figura 46 — Evolução de hidrogênio usando o compósito TiO₂–5(b) , preparado com 0,06 mmol do composto 5 , em comparação com o compósito TiO₂–5 e o TiO₂ puro, em uma solução de água/TEOA, sob irradiação UV-Vis.....	84

Figura 47 — Espectro na região do infravermelho do complexo 5s1	86
Figura 48 — Espectro na região do infravermelho do complexo 5s3	87
Figura 49 — Difrátogramas de raios X em pó dos compostos 5s1–5s3	89
Figura 50 — Espectros de EDS dos compostos 5s1–5s3	90
Figura 51 — Estrutura proposta para os complexos 5s1–5s3	92
Figura 52 — <i>Band gap</i> óptico dos compostos 5 e 5s1–5s3	93
Figura 53 — Espectros de absorção da N-3EC-F e dos complexos 5s1–5s3 , obtidos a partir do tratamento dos dados da refletância.....	94
Figura 54 — Espectro na região do infravermelho do complexo 6	95
Figura 55 — Representação da estrutura do composto 6 . Os elipsóides térmicos anisotrópicos são mostrados com 50% de probabilidade. Operador de simetria: ‘ -x, 1-y, 1-z.	97
Figura 56 — Representação da estrutura polimérica do composto 6 . Operadores de simetria: ‘ -x, 1-y, 1-z; ‘ ’ -1+x, y, z; ‘ ’’ 1-x, 1-y, 1-z.....	98
Figura 57 — Difrátogramas de raios X em pó do composto 6 , experimental e simulado (invertido) a partir dos dados da medida de raios X do monocristal, utilizando o programa Mercury.	99
Figura 58 — Espectro na região do infravermelho do complexo 5n1	100
Figura 59 — Espectro na região do infravermelho do complexo 5n3	101
Figura 60 — Difrátogramas de raios X em pó dos compostos 5n1–5n3	102
Figura 61 — Difrátogramas de raios X em pó do complexo 5 obtido em todas as reações com sais de Cu^{II} distintos.	103
Figura 62 — Difrátogramas de raios X em pó dos complexos 5s1 , 5s2 , 5n1 e 5n2	104
Figura 63 — Difrátogramas de raios X em pó dos complexos 5s3 e 5n3	104
Figura 64 — Espectros de EDS dos compostos 5n1–5n3	105
Figura 65 — Estrutura proposta para os complexos 5n1 e 5n2	107
Figura 66 — Estrutura proposta para o complexo 5n3	107
Figura 67 — <i>Band gap</i> óptico dos compostos 5 e 5n1–5n3	108
Figura 68 — Espectros de absorção da N-3EC-F e dos complexos 5n1–5n3 , obtidos a partir do tratamento dos dados da refletância.....	110

RESUMO

As cromonas são compostos de ocorrência natural com uma gama de atividades biológicas e propriedades espectroscópicas exclusivas, como emissão de luz e bandas intensas no espectro de fluorescência. Nesse sentido, esse trabalho apresenta a síntese e caracterização da nicotinoil-2-(furan-2-il)-4-oxo-4*H*-cromen-3-ona (**N-3EC-F**) e seus complexos com metais da primeira série de transição. O ligante foi obtido a partir da reação de uma 3-hidroxicromona furil-substituída com o cloreto de nicotinoíla, e caracterizado por FT-IV, E.I. e RMN de ^1H e ^{13}C . Em uma próxima etapa foram realizadas reações para a síntese de complexos com o ligante **N-3EC-F**, com o qual foram obtidos 5 complexos com diferentes cloretos metálicos: $[\text{M}(\text{N-3EC-F})_2\text{Cl}_2]_n$ ($\text{M} = \text{Mn}^{2+}$ (**1**), Fe^{2+} (**2**), Co^{2+} (**3**), Ni^{2+} (**4**) e Cu^{2+} (**5**)). O composto **1** teve sua estrutura calculada a partir dos dados de difração de raios X em pó e foi proposto que os compostos **2–5** sejam isoestruturais à **1**. Também foram obtidos novos complexos de Cu^{2+} quando usado sulfato ou nitrato de cobre(II), na presença de haletos ou pseudo-haletos de potássio. Esses complexos são, possivelmente, aniônicos com fórmulas $\text{K}_2[\text{Cu}_2(\text{N-3EC-F})_2(\text{SO}_4)_2\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Br}$ (**5s1**), I (**5s2**) ou SCN (**5s3**)), $\text{K}_2[\text{Cu}_2(\text{N-3EC-F})_2(\text{NO}_3)_3\text{X}_3]$ ($\text{X} = \text{Br}$ (**5n1**) ou I (**5n2**)) e $\text{K}_3[\text{Cu}(\text{N-3EC-F})(\text{NCS})(\text{NO}_3)_4]$ (**5n3**). A partir de uma modificação na síntese com sulfato de cobre(II) e KSCN foi obtido um novo composto, de fórmula $[\text{Cu}(\text{N-3EC-F})_2(\text{NCS})_2]_n$, que teve sua estrutura elucidada por difração de raios X em monocristal. Todos os compostos de coordenação foram caracterizados por FT-IV, que mostrou deslocamento nas bandas correspondentes aos estiramentos da carbonila e da ligação $\text{C}=\text{N}$, e presença de bandas referentes ao estiramento $\text{S}=\text{O}$ e $\text{C}\equiv\text{N}$, de sulfato e tiocianato, respectivamente, quando era o caso. Também foram feitas análises de DRX em pó, que mostraram padrões de difração semelhantes para os compostos **1–5**, **5s1** e **5s2**, e **5n1** e **5n2**. Para conhecimento da composição química dos complexos, foi realizada análise elementar e medidas de EDS, a qual mostrou a presença dos metais para todos os compostos, cloro para **1–5**, enxofre para **5s1–5s3**, bem como os respectivos halogênios e potássio, para todos aqueles compostos que foram obtidos a partir da síntese que levava haletos de potássio. Medidas de UV-Vis em solução de DMF foram realizadas para o ligante e os complexos **1** e **5**, as quais indicaram que, em solução, o ligante se descoordena. O estudo de refletância difusa foi realizado para conhecimento do *band gap* estimado dos materiais, que ficou

em uma faixa de 3,29–3,38 eV, a fim de analisar uma potencial aplicação no campo da fotocatalise. Para realizar os testes fotocatalíticos foram preparados compósitos TiO₂-**1** – TiO₂-**5**. O melhor resultado foi obtido ao utilizar o compósito TiO₂-**5**, em que a produção de H₂ ficou em 2985 μmol H₂/g fotocatalisador. Por fim, foi realizado estudo da atividade antimicrobiana dos compostos **1–5**, sendo que os melhores resultados, quando comparados ao desempenho do sulfametoxazol, foram dos compostos **1, 4 e 5** contra a *M. fortuitum*.

Palavras chave: Aroil cromona, compostos de coordenação, fotocatalise.

ABSTRACT

Chromones are naturally occurring compounds with a range of biological activities and unique spectroscopic properties, such as light emission and intense bands in the fluorescence spectrum. In this sense, this work presents the synthesis and characterization of nicotinoil-2-(furan-2-yl)-4-oxo-4*H*-chromen-3-one (**N-3EC-F**) and its complexes with metal ions from the first transition row. The ligand was obtained from the reaction of a furyl-substituted 3-hydroxychromone with nicotinoyl chloride, and characterized by FT-IR, MS and ^1H and ^{13}C NMR. In the next step, reactions were carried out for the synthesis of complexes with the ligand **N-3EC-F**, with which 5 complexes with different metal chlorides were obtained: $[\text{M}(\text{N-3EC-F})_2\text{Cl}_2]_n$ ($\text{M} = \text{Mn}^{2+}$ (**1**), Fe^{2+} (**2**), Co^{2+} (**3**), Ni^{2+} (**4**) and Cu^{2+} (**5**)). Compound **1** had its structure calculated from powder X-ray diffraction data and it has been proposed that compounds **2–5** are isostructural to **1**. New Cu^{2+} complexes were also obtained when copper(II) sulfate or nitrate were used, in the presence of potassium halides or pseudohalides. These complexes are possibly anionic with formulas $\text{K}_2[\text{Cu}_2(\text{N-3EC-F})_2(\text{SO}_4)_2\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Br}$ (**5s1**), I (**5s2**) or SCN (**5s3**)), $\text{K}_2[\text{Cu}_2(\text{N-3EC-F})_2(\text{NO}_3)_3\text{X}_3]$ ($\text{X} = \text{Br}$ (**5n1**) or I (**5n2**)) and $\text{K}_3[\text{Cu}(\text{N-3EC-F})(\text{NCS})(\text{NO}_3)_4]$ (**5n3**). The modification in the synthesis with copper(II) sulfate and KSCN led to a new compound with formula $[\text{Cu}(\text{N-3EC-F})_2(\text{NCS})_2]_n$, whose structure was elucidated by single-crystal X-ray diffraction. All coordination compounds were characterized by FT-IR, which showed displacement in the stretch bands of carbonyl and $\text{C}=\text{N}$, and presence of bands referring to the stretch $\text{S}=\text{O}$ and $\text{C}\equiv\text{N}$, of sulfate and thiocyanate, respectively, when it was the case. Powder X-ray diffraction analyzes were also performed, which showed similar diffraction patterns for compounds **1–5**, **5s1** and **5s2**, and **5n1** and **5n2**. To understand the chemical composition of the complexes, elemental and EDS analysis were performed, which showed the presence of metal for all compounds, chlorine for **1–5**, sulfur for **5s1–5s3**, the respective halogen and potassium, for all that were obtained from the synthesis that took potassium halides. UV-Vis spectra in DMF solution were performed for the ligand and complexes **1** and **5**, which indicated that, in solution, the ligand is uncoordinated. The study of diffuse reflectance was carried out to know the estimated band gap of the materials, which was in a range of 3.29–3.38 eV, in order to analyze a potential application in the field of photocatalysis. To perform the photocatalytic tests, TiO_2 -**1–5** composites were prepared, and the best result was obtained when using the

TiO₂-**5** composite, in which the production of H₂ was 2985 μmol H₂/g photocatalyst. Finally, a study of the antimicrobial activity of compounds **1–5** was carried out, and the best results, when compared to the performance of sulfamethoxazole, were of compounds **1, 4** and **5** against *M. fortuitum*.

Keywords: Aroyl chromone, coordination compounds, photocatalysis.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	20
2. OBJETIVOS	25
2.1. Objetivo geral	25
2.2. Objetivos específicos	25
3. REVISÃO DA LITERATURA	26
3.1. Compostos derivados da reação entre hidroxicromonas e cloretos de aroila ..	26
3.2. Complexos com ligantes cromonas, e derivados de cloretos de aroila	29
3.2.1. Complexos com ligantes cromonas	29
3.2.2. Complexos com compostos derivados de cloretos de aroila	31
3.3. Fotocatálise	36
4. METODOLOGIA	44
4.1. Reagentes e solventes	44
4.2. Equipamentos	44
4.2.1. <i>Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier</i>	44
4.2.2. <i>Espectrometria de massas</i>	44
4.2.3. <i>Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear</i>	44
4.2.4. <i>Espectroscopia Raman</i>	45
4.2.5. <i>Espectroscopia de energia dispersiva de raios X</i>	45
4.2.6. <i>Espectroscopia no Ultravioleta Visível (UV-Vis)</i>	45
4.2.7. <i>Análise Elementar</i>	46
4.2.8. <i>Teste fotocatalítico para produção de hidrogênio</i>	46
4.2.9. <i>Teste biológico</i>	47
4.2.10. <i>Difratometria de raios X em pó</i>	47
4.2.11. <i>Cálculo de estrutura a partir da difratometria de raios X em pó</i>	47
4.2.12. <i>Difratometria de raios X em monocristal</i>	48
4.3. Procedimento experimental	49
4.3.1. Procedimento experimental para a síntese da 3HC-F e do ligante	49
4.3.1.1. <i>Procedimento para a síntese da chalcona furil-substituída</i>	49
4.3.1.2. <i>Procedimento para a síntese da 3HC-F</i>	50
4.3.1.3. <i>Procedimento para a síntese da N-3EC-F</i>	51
4.3.2. Síntese dos compostos de coordenação com N-3EC-F	51
4.3.2.1. <i>Reações com MCl_2</i>	51
4.3.2.2. <i>Reações com $CuSO_4$</i>	52
4.3.2.3. <i>Reações com $Cu(NO_3)_2$</i>	54
4.3.3. Síntese dos compósitos para utilização na fotocatalise	55
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	56

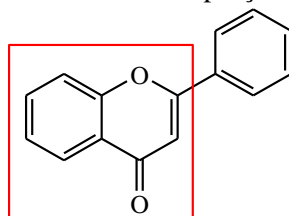
5.1. Caracterização da 3-hidroxicromona e do ligante	56
5.1.1. Caracterização do material de partida (3HC-F)	56
5.1.1.1. Espectroscopia na região do infravermelho	56
5.1.1.2. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C	57
5.1.2. Caracterização do ligante N-3EC-F	58
5.1.2.1. Espectroscopia na região do infravermelho	58
5.1.2.2. Espectrometria de massas	59
5.1.2.3. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C	60
5.1.2.4. Difratometria de raios X em monocristal	64
5.1.2.5. Difratometria de raios X em pó.....	65
5.2. Caracterização dos complexos metálicos com N-3EC-F	66
5.2.1. Complexos de reações com MCl_2	67
5.2.1.1. Espectroscopia na região do infravermelho	67
5.2.1.2. Espectroscopia Raman	68
5.2.1.3. Difração de raios X em pó	69
5.2.1.4. Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS)	70
5.2.1.5. Estrutura calculada para o composto 1 e proposta para os demais	72
5.2.1.6. Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis).....	75
5.2.1.7. Refletância difusa	75
5.2.1.8. Aplicação fotocatalítica dos compósitos preparados com TiO_2 e os complexos 1–5	79
5.2.1.9. Avaliação antimicrobiana	84
5.2.2. Complexos de reações com CuSO_4 e KX ($\text{X} = \text{Cl, Br, I, SCN}$)	85
5.2.2.1. Espectroscopia na região do infravermelho	85
5.2.2.2. Difração de raios X em pó	89
5.2.2.3. Espectroscopia de energia dispersiva de raios X	90
5.2.2.3. Sugestão de estrutura	91
5.2.2.4. Refletância difusa	92
5.2.3. Complexo $[\text{Cu}(\text{N-3EC-F})_2(\text{NCS})_2]_n$ (6)	95
5.2.3.1. Espectroscopia na região do infravermelho	95
5.2.3.2. Difração de raios X em monocristal	97
5.2.3.3. Análise elementar e Difração de raios X em pó.....	99
5.2.4. Complexos de reações com $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ e KX ($\text{X} = \text{Cl, Br, I, SCN}$)	100
5.2.4.1. Espectroscopia na região do infravermelho	100
5.2.4.2. Difração de raios X em pó	102
5.2.4.4. Sugestão de estruturas	106
5.2.4.5. Refletância difusa	107

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	111
7. REFERÊNCIAS	113
ANEXOS	117
ANEXO A	117
ANEXO B	118
ANEXO C	124
ANEXO D	125

1. INTRODUÇÃO

As cromonas são um grupo de compostos de ocorrência natural com um anel de γ -pirona condensado a um anel benzênico. Aspectos químicos e biológicos desses compostos vêm sendo estudados em detalhes em razão de sua utilidade como agentes biologicamente ativos. Algumas propriedades biológicas atribuídas às moléculas contendo o esqueleto da cromona incluem atividade antifúngica, antialérgica, antiviral, anti-hipertensiva, antioxidante e anticancerígena [1]. Nessa vertente, a síntese de seus derivados é um campo de pesquisa de grande interesse [2]. Como exemplo, tem-se os flavonoides e seus derivados, compostos heterocíclicos de origem natural, bem conhecidos por suas atividades biológicas (**Figura 1**) [3].

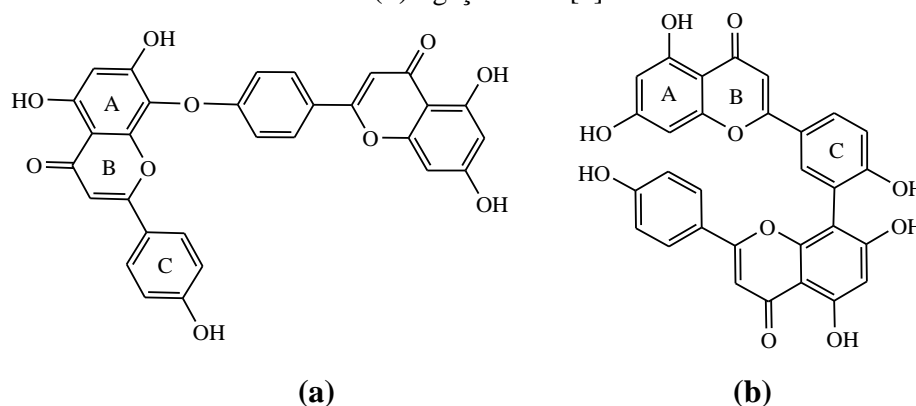
Figura 1 — Estrutura básica de flavonoides. A porção cromona está em destaque [3].



Uma das subclasses dos flavonoides denomina-se flavonóis, ou hidroxiflavonas. Os derivados 3-hidroxicromonas e 3-hidroxi-3-flavonas constituem uma classe típica de corantes orgânicos, que em diferentes solventes orgânicos e meios heterogêneos mostram duas bandas altamente emissivas no espectro de fluorescência. Essas bandas são atribuídas à emissão das espécies de estado excitado, normal e tautômero. Essas propriedades espectroscópicas exclusivas das hidroxiflavonas permitiram suas aplicações como sensores prospectivos de polaridade, e como sonda para estudos de polímeros, micelas reversas, membranas lipídicas e protéicas [4].

Ainda no contexto da química dos flavonoides, existem os biflavonoides, compostos caracterizados pela presença de dois monômeros flavonoides unidos através de um ligante alquil ou alcóxi [5]. Outra definição é a de que os biflavonoides são espécies de “dímeros” de flavonoides carbonilados, e podem variar no padrão de oxigenação de seus monômeros e na forma de ligação entre os mesmos. Essa ligação pode envolver qualquer um dos três anéis (A, B ou C) através de ligações C–C ou C–O–C, conforme mostra a **Figura 2** [5,6].

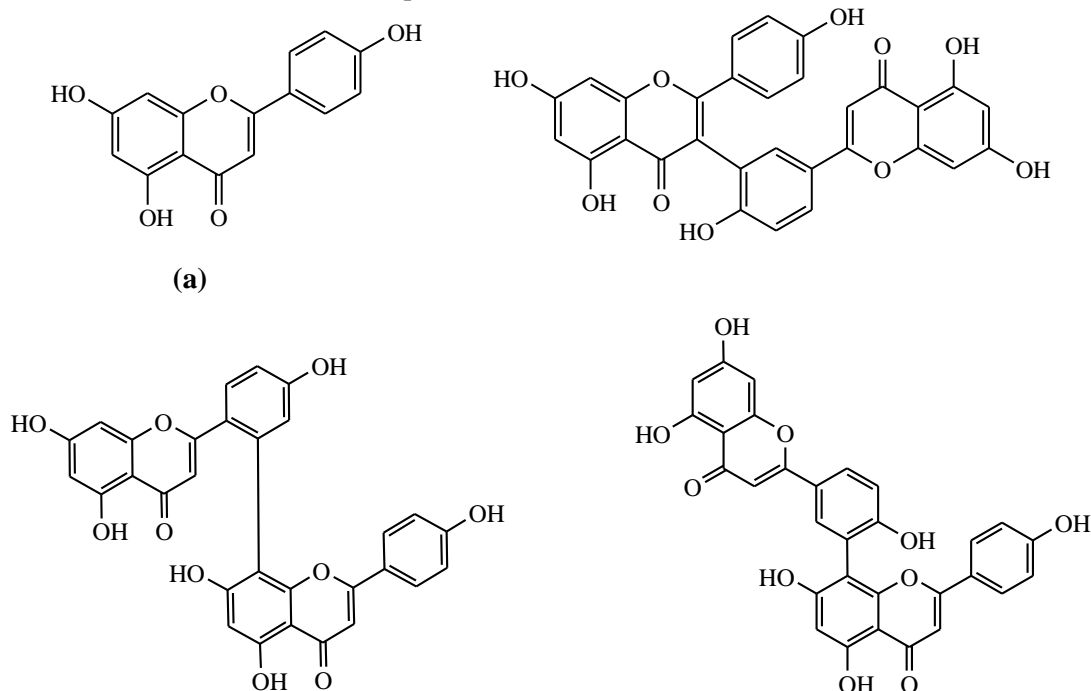
Figura 2 — Estrutura de biflavonoides constituídos de flavonoides ligados por **(a)** ligação C–O–C e **(b)** ligação C–C [5].



Estes compostos, também presentes em frutas, plantas e vegetais, exibem uma gama de atividades biológicas úteis, como anticancerígena, anti-inflamatória, antimicrobiana, antiviral, antibacteriana, antifúngica e antioxidante. A lanaroflavona (**Figura 2 (a)**), por exemplo, exibe propriedades antimaláricas, enquanto a amentoflavona (**Figura 2 (b)**) apresenta propriedades anti-inflamatórias e antifúngicas [5]. Em vários casos, a atividade biológica de um biflavonoide foi maior do que a do monômero flavonoide constituinte [5,6].

A potencialidade dos biflavonoides contra a agregação do β -amiloide, o principal agente neuropático da doença de Alzheimer, também foi investigada. Embora a inibição da agregação do β -amiloide tenha sido reconhecida há muito tempo como uma estratégia promissora para o desenvolvimento de terapias para a doença de Alzheimer, candidatos a fármacos falharam frequentemente em ensaios clínicos. Dessa forma, uma variedade de derivados de chalconas e flavonoides, bem como vários biflavonoides naturais (**Figura 3**) mostraram atividade antiagregante amiloide maior que a do flavonoide [5,7].

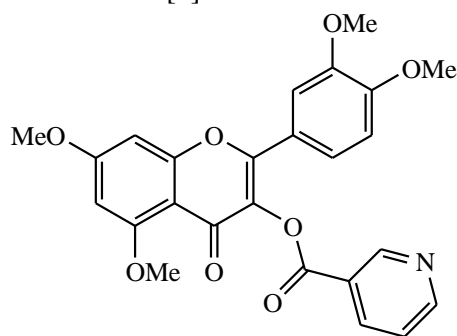
Figura 3 — Estruturas dos biflavonoides que apresentaram atividade antiagregante amiloide maior que a do flavonoide livre (a) [7].



Estudos mostraram que compostos poli-hidroxi-flavonas bem conhecidos, após sua alquilação ou acilação, podem ser convertidos em drogas eficazes. A acilação do flavonóide quercetina com ácido nicotínico fornece um produto que exibe uma forte ação antiflogística e anti-hipertensiva. Esses fatos permitem concluir que os derivados de alguns polióis nativos, após a introdução de substituintes alquila ou acila em suas moléculas, podem ser considerados como estruturas potencialmente bioativas [8]. No entanto, é observada uma escassez de trabalhos que exploram a influência da adição de grupos lipofílicos às cromonas [9].

Diante das atividades biológicas associadas aos flavonóis, um estudo analisou o potencial anti-hipertensivo de um composto derivado da quercetina, quando conjugado ao ácido nicotínico (**Figura 4**), que é um dos medicamentos mais antigos usados no tratamento de hiperlipidemia, e demonstrou reduzir o colesterol de baixa densidade e triglicerídeos e aumentar os níveis do colesterol de alta densidade. Porém, devido aos efeitos vasodilatadores agudos do ácido nicotínico, também reduz a pressão arterial, que é um fator de risco da doença cardiovascular. Os dados demonstraram que o composto reduz a pressão arterial elevada [9].

Figura 4 — Estrutura do produto da acilação entre o derivado da quercetina e o ácido nicotínico [9].

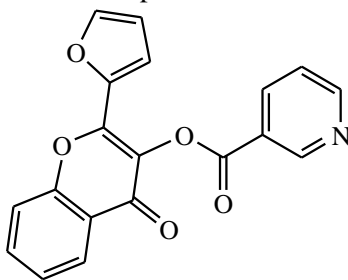


Acredita-se que a maioria das bioatividades dos flavonoides ocorra por conta de seu comportamento como antioxidante [10,11]. Nesse sentido, um estudo mostrou que a substituição da fenila, na 3-hidroxi flavona, por um furano, aumentou a atividade antioxidante da molécula [12]. Ainda, grupos hidroxilas em flavonoides controlam seus efeitos antioxidantes por meio da eliminação de radicais livres e/ou quelação com íons metálicos [3].

Devido à sua estrutura química específica, a interação de flavonoides com íons metálicos pode levar à formação de quelatos, que podem ser cruciais na prevenção de geração de radicais livres que danificam as biomoléculas-alvo. Os compostos de coordenação podem, ainda, ser responsáveis pela modificação de atividades biológicas. Muitos compostos biologicamente ativos utilizados como fármacos têm o potencial farmacológico e citotóxico modificado quando administrados na forma de complexos metálicos [13]. Nesse sentido, complexos de Pd^{II} e Pt^{II} apresentaram maior atividade antioxidante do que o flavonoide livre. Alguns complexos de metal(III) com quercetina afetam a transcrição do DNA e reprimem o crescimento de células tumorais [14].

Diante do exposto, sobretudo devido à grande relevância da química das cromonas, esse trabalho visa a síntese e caracterização de um composto derivado de uma 3-hidroxicromona furil-substituída com cloreto de nicotinoíla e posterior preparo de complexos metálicos. Os novos compostos obtidos poderão ser alvo de estudos fotoquímicos ou para aplicação biológica. O ligante orgânico será indicado pela sigla **N-3EC-F**, conforme mostra a **Figura 5**.

Figura 5 — Estrutura do composto utilizado como ligante nesse trabalho.



2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Sintetizar a nicotinoil-2-(furan-2-il)-4-oxo-4*H*-cromen-3-ona e avaliar a sua capacidade na formação de compostos de coordenação com metais da primeira série de transição.

2.2. Objetivos específicos

Preparar a 2-(furan-2-il)-3-hidroxi-4*H*-cromen-4-ona (**3HC-F**);

Preparar a nicotinoil-2-(furan-2-il)-4-oxo-4*H*-cromen-3-ona pela reação da **3HC-F** com cloreto de nicotinoíla.

Verificar a adequabilidade do ligante **N-3EC-F** para a obtenção de compostos de coordenação de metais da primeira série de transição;

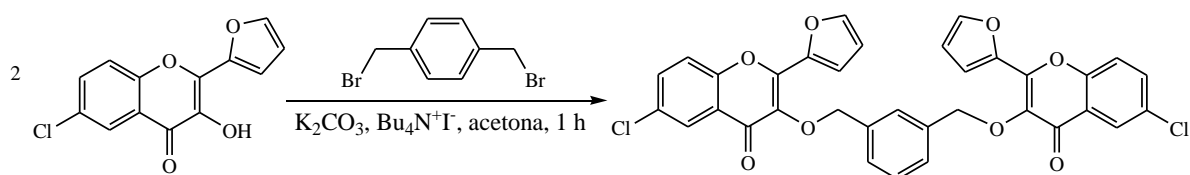
Realizar estudos para aplicação dos novos compostos de coordenação no campo da fotocatalise e biologia (usando micobactérias).

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Compostos derivados da reação entre hidroxicromonas e cloretos de aroila

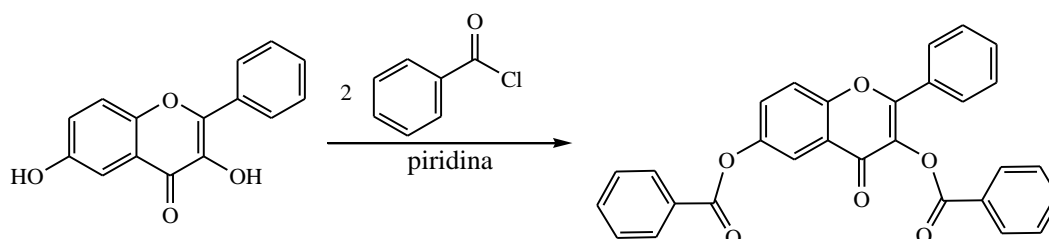
Em 2003, Gupta *et al.*[15] relataram a síntese de algumas bis(cromonas) com o intuito de estudar o papel do espaçador que liga as duas cromonas, uma vez que o comportamento fotofísico e fotoquímico de tais moléculas são influenciadas pela porção que liga os cromóforos (cromona). Para a obtenção da bis(cromona) foi realizada a reação, em refluxo, da respectiva cromona com o α - α' -dibromo-*p*-xileno, na presença de carbonato de potássio e iodeto de tetra-butilamônio, em acetona como solvente, durante 1 hora (**Esquema 1**). A mistura reacional foi filtrada, concentrada em evaporador rotativo, e o sólido obtido, submetido à cromatografia em coluna, para obtenção do produto puro. O estudo concluiu que a inclusão do espaçador rígido faz com que os dois cromóforos se comportem de forma independente um do outro, e não são observadas interações intercromofóricas.

Esquema 1 – Reação de obtenção de bis(cromona) com espaçador rígido ligando os dois cromóforos.



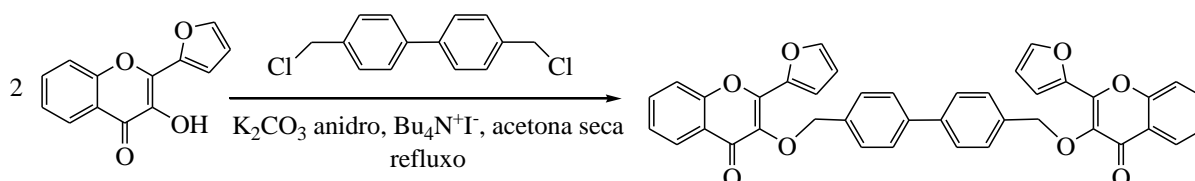
Em 2010, Jayashree *et al.*[16] descreveram a síntese de cromonas substituídas a fim de estudar o efeito do substituinte nas propriedades antibacterianas e antioxidantes. O produto foi obtido a partir da reação da cromona com cloreto de benzoíla, em piridina destilada (**Esquema 2**). O resultado do estudo da atividade antioxidante, realizada *in vitro*, revelou que o composto apresenta atividade significativa. No entanto, a cromona sem substituinte mostrou uma propriedade antioxidante maior. Já o estudo da atividade antibacteriana revelou que a molécula apresenta resultados satisfatórios contra as bactérias Gram-positivas *Staphylococcus aureus* e *Bacillus subtilis*. Entretanto, não mostrou nenhuma atividade contra bactérias Gram-negativas.

Esquema 2– Reação de obtenção de cromona substituída nos oxigênios da hidroxila desprotonada.



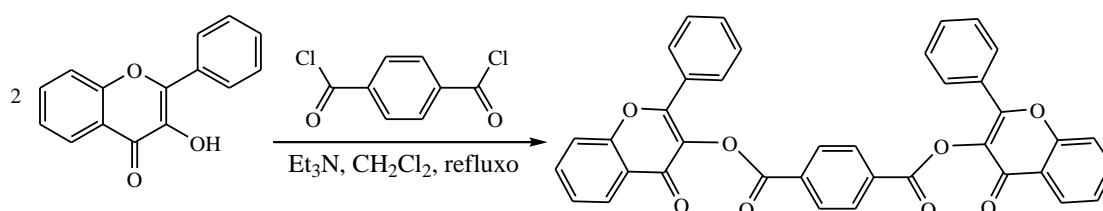
Em 2011, Yusuf *et al.* [17] relataram a síntese de novos biflavonoides e derivados, a fim de investigar suas potenciais atividades antimicrobianas. Os resultados dos testes, realizados *in vitro*, mostraram que o composto em que o furano substitui a fenila dos flavonoides apresentou atividade significativa contra as bactérias *Escherichia coli* e *Klebsiella pneumoniae*. O produto foi obtido como um sólido branco, a partir da reação da cromona correspondente com o 4,4'-bisclorometildifenil, em acetona previamente tratada e iodeto de tetra-butilamônio como base (**Esquema 3**).

Esquema 3 – Reação de obtenção de bis(cromona) a partir da reação da cromona com 4,4'-bisclorometildifenil.



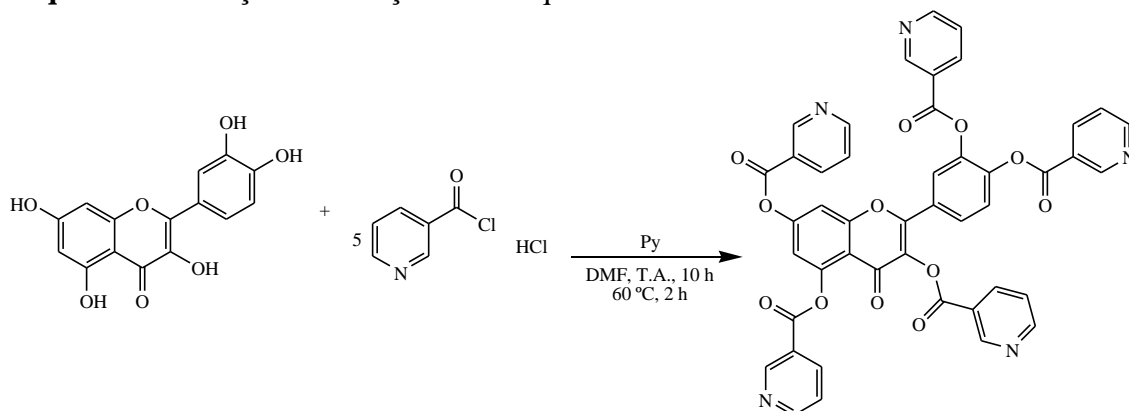
Em 2011, Chauhan *et al.* [18] patentearam a síntese de um novo biflavonoide, o tereftaloilbis(4-oxo-2-fenil-4*H*-cromen-3-ona). O produto foi obtido pela reação da respectiva cromona, com o cloreto de tereftaloíla, trietilamina como base e diclorometano como solvente, sendo o progresso da reação monitorado por cromatografia em camada fina (**Esquema 4**).

Esquema 4 – Reação de obtenção de bis(cromona) a partir da reação do respectivo flavonoide com cloreto de tereftaloíla.



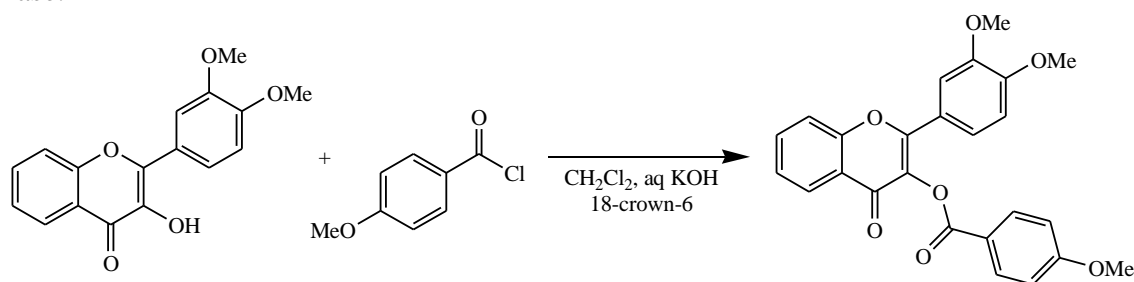
Em 2011, Nifant'ev *et al.* [8] investigaram metodologias sintéticas para acilação da quercetina, considerando o potencial farmacológico desses novos compostos. Nesse trabalho, foi descrita a reação de acilação da quercetina com o cloreto de nicotinoíla (**Esquema 5**).

Esquema 5 – Reação de acilação entre a quercetina e cloreto de nicotinoíla.



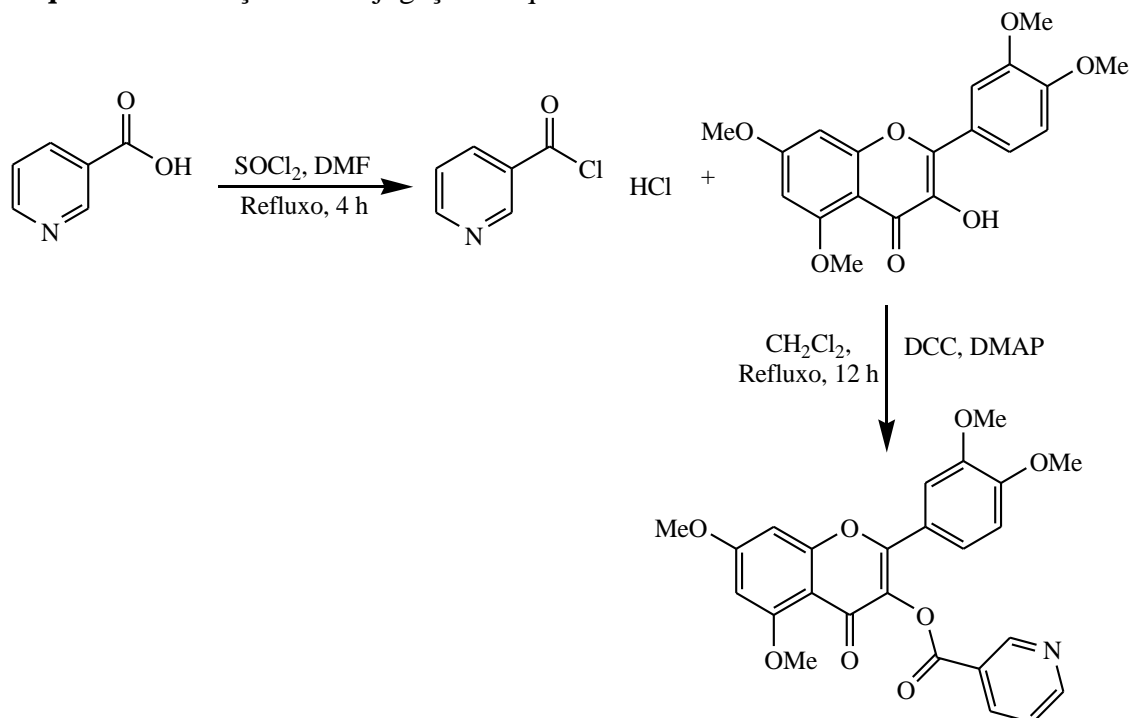
Em 2011, Burger *et al.* [19] estudaram metodologias sintéticas para proteção de 3-hidroxicromonas sob condição de catálise de transferência de fase (PTC, do inglês *Phase-Transfer Catalysis*). A PTC foi aplicada na preparação do éster metóxi benzoílico, conforme **Esquema 6**.

Esquema 6 – Obtenção do éster metóxi benzoílico usando catálise de transferência de fase.



Em 2014, Zhang *et al.* [9] analisaram o potencial anti-hipertensivo do composto obtido a partir da conjugação da quercetina ao ácido nicotínico. A síntese começa com a preparação do cloreto ácido, utilizado posteriormente na reação com a quercetina já metilada (**Esquema 7**). Os dados demonstraram que o composto reduz a pressão arterial elevada e é promissor para exploração em estudos futuros.

Esquema 7 – Reação de conjugação da quercetina ao ácido nicotínico.

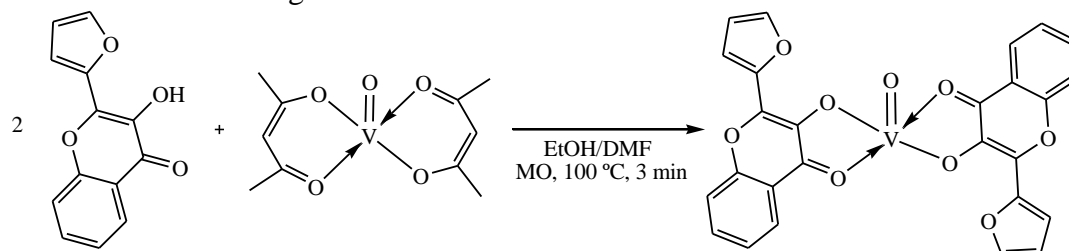


3.2. Complexos com ligantes cromonas, e derivados de cloretos de aroila

3.2.1. Complexos com ligantes cromonas

Em 2013, Gharpure *et al.* [13] descreveram a síntese e caracterização de complexos de vanádio com ligantes contendo a cromona em sua estrutura. Após a reação do ligante com o acetilacetonato de vanadila, sob irradiação de micro-ondas, foi obtido o complexo, cuja estrutura foi sugerida pelos autores, conforme o **Esquema 8**.

Esquema 8 – Reação de obtenção de complexo de vanádio com a 2-(2-furil)-3-hidroxicromona como ligante.



Em 2018, Camargo [20] relatou a síntese e caracterização de um complexo de Ni^{II} com a 2-(2-furil)-3-hidroxicromona como ligante, que teve sua estrutura confirmada por difratometria de raios X em monocristal. O composto de Ni^{II} foi obtido como um

sólido verde, a partir da reação do ligante com o cloreto de níquel(II), em metanol como solvente e metóxido de potássio 32% como base (**Esquema 9**). Cristais verdes foram obtidos após alguns dias, a partir da evaporação lenta do solvente. A difratometria de raios X do composto mostrou que existem dois cubanos diferentes com relação às moléculas de solvente coordenadas aos átomos de Ni, como pode ser visto na **Figura 6**. Em um dos cubanos há uma molécula de metanol coordenada a cada Ni, enquanto que no outro cubano há duas moléculas de metanol e duas moléculas de água coordenadas, cada uma a um átomo de níquel distinto. A geometria de coordenação octaédrica para cada centro metálico é formada por dois átomos de oxigênio oriundos do ligante cromonato, três metóxidos e um solvente (metanol ou água).

Esquema 9 – Reação de obtenção de cubano de Ni^{II} com a cromona como ligante.

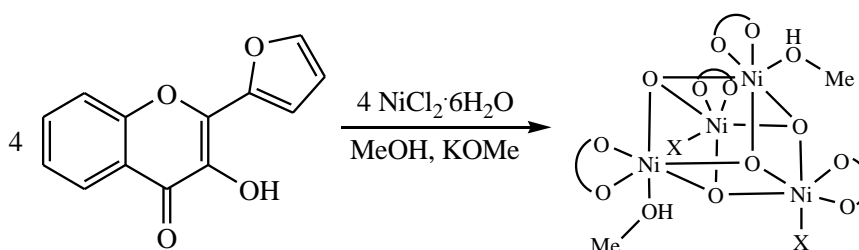
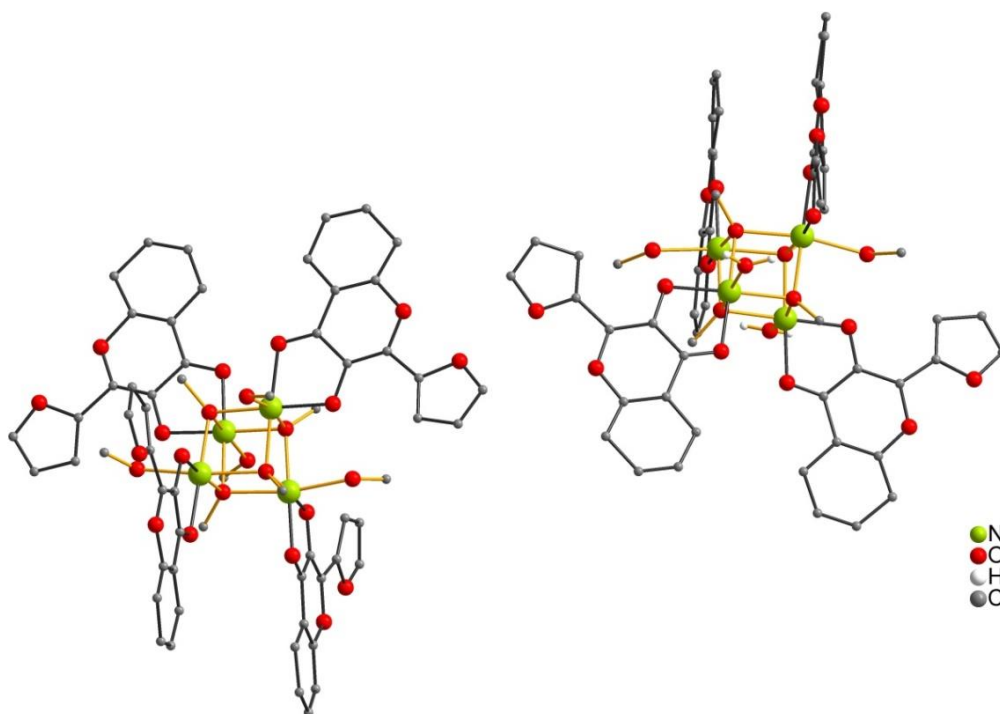
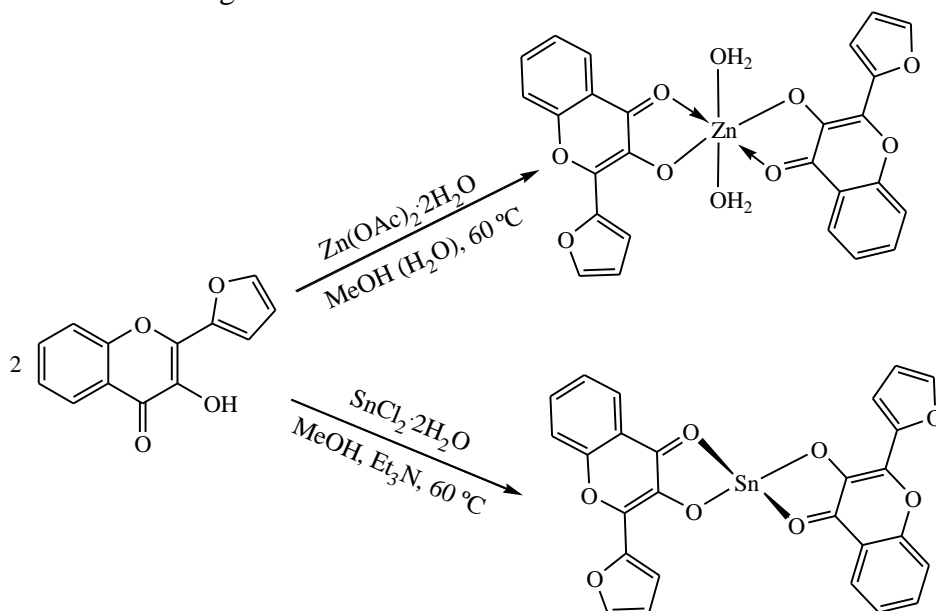


Figura 6 – Representação dos cubanos referentes à $[\text{Ni}_4(\text{L})_4(\text{OMe})_4(\text{MeOH})_4]$ e $[\text{Ni}_4(\text{L})_4(\text{OMe})_4(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, respectivamente. Átomos de hidrogênio foram omitidos para fins de clareza [20].



Já em 2021, Schwade *et al.* [21] relataram a síntese e caracterização estrutural de complexos com a 3-hidroxicromona furil-substituída. Os composto de Zn^{II} e Sn^{II} foram preparados a partir da reação, sob aquecimento, do ligante com os respectivos sais nas formas de acetato e cloreto, respectivamente, em metanol como solvente e, para o caso da reação com Sn^{II} , trietilamina como base (**Esquema 10**). Cristais do composto de Zn^{II} foram obtidos a partir da solubilização do pó em DMF e cristais do composto de Sn^{II} formaram-se na solução mãe, após alguns dias. Foi realizado o estudo da fluorescência para ambos os compostos, que se mostraram mais fluorescente do que o ligante livre, de modo que a fluorescência do composto de Sn^{II} foi bem mais intensa que a do complexo de Zn^{II} e a do ligante livre.

Esquema 10 – Reação de obtenção dos complexos de Zn^{II} e Sn^{II} contendo a 3-hidroxicromona como ligante.

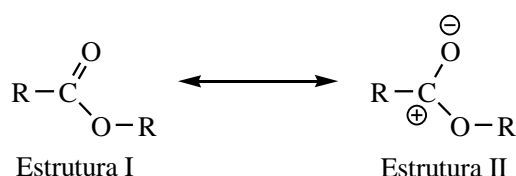


3.2.2. Complexos com compostos derivados de cloretos de aroila

Em 2002, Kapoor *et al.* [22] relataram a síntese do primeiro complexo em que um grupo éster se liga ao metal pelo átomo de oxigênio sp^3 , e em que cada “braço” do ligante coordena de maneira diferente, um pelo oxigênio carbonílico e o outro, pelo oxigênio sp^3 . Os autores relatam que uma primeira análise de espectroscopia vibracional na região do infravermelho já indica esse tipo de coordenação assimétrica. No ligante livre, a banda da vibração de estiramento da carbonila aparece em 1730 cm^{-1} , enquanto no complexo, a banda se divide em duas: uma em 1750 cm^{-1} e outra em 1710 cm^{-1} . A

coordenação pelo O sp^3 resulta em um deslocamento da banda para número de onda maior, favorecendo a estrutura I, enquanto a coordenação pelo oxigênio carbonílico favorece a estrutura II (**Esquema 11**), produzindo um deslocamento para número de onda menor.

Esquema 11 – Estruturas de ressonância de um alquiléster.



O trabalho de Kapoor *et al.* [22] relata a síntese e caracterização de dois dímeros de Cu: o de coordenação assimétrica, de fórmula [(depc)(Cl)Cu(μ -Cl)₂Cu(Cl)(depc)], em que depc = dietilpiridina-2,6-dicarboxilato, e outro de coordenação simétrica, ou seja, ambos os lados do ligante coordenam pelo oxigênio carbonílico, de fórmula [(dppc)(Cl)Cu(μ -Cl)₂Cu(Cl)(dppc)], em que dppc = diisopropilpiridina-2,6-dicarboxilato. A síntese dos complexos é realizada em THF/EtOH ou THF/isopropanol, com o devido ligante e CuCl₂ anidro, conforme mostra o **Esquema 12**. O primeiro apresenta uma geometria octaédrica distorcida para cada centro metálico e as posições axiais ocupadas pelos átomos de oxigênio do éster, são significativamente curvadas, devido às restrições impostas pela geometria do ligante (**Figura 7 (a)**). O segundo é análogo ao primeiro, com um grupo isopropila, mais volumoso, no lugar do grupo etílico. Isso produz um aumento do efeito estérico, que favorece a coordenação pelo oxigênio carbonílico, em relação ao alcóxi. O ligante dppc também produz distorções significativas na esfera de coordenação (**Figura 7 (b)**).

Esquema 12 – Reação de obtenção dos complexos de Cu^{II} com ligante dialquilpiridina-2,6-dicarboxilato.

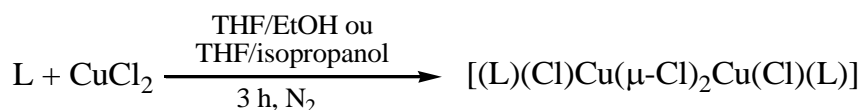
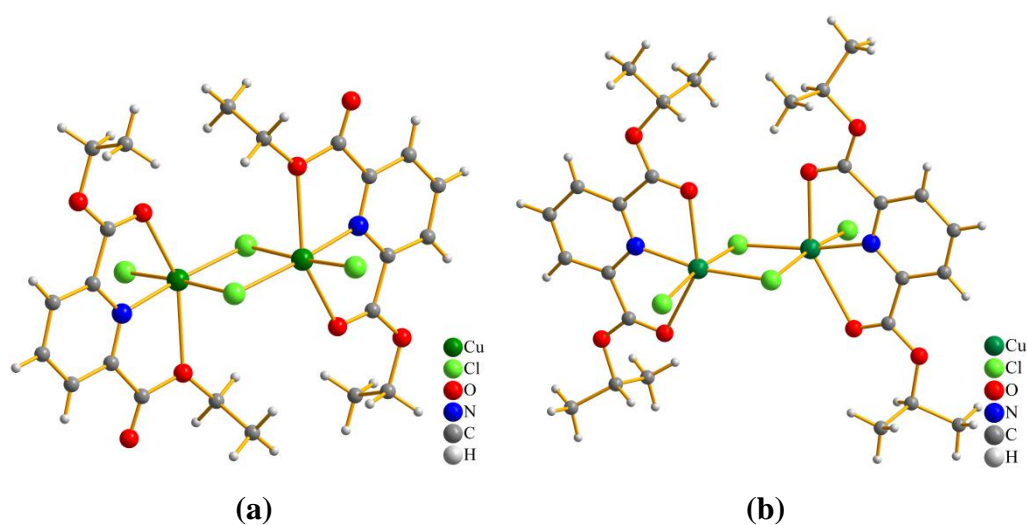


Figura 7 — Estrutura cristalina dos compostos (a) [(depc)(Cl)Cu^{II}(μ-Cl)₂Cu^{II}(Cl)(depc)] e (b) [(dppc)(Cl)Cu^{II}(μ-Cl)₂Cu^{II}(Cl)(dppc)] [22].



Em 2017, Prior e Fellows [23] relataram a síntese e caracterização estrutural de compostos de cobre com piridinas substituídas. O complexo $[\text{CuCl}_2(\text{NAm})_2]_n$, em que NAm = nicotinamida, foi obtido a partir da reação do ligante com $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, em metanol (**Esquema 13**) e teve sua estrutura polimérica, com cloretos em ponte conectando as moléculas (**Figura 8**), elucidada a partir do pó.

Esquema 13 – Reação de obtenção do complexo $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{NAm})_2]_n$ com ligante nicotinamida.

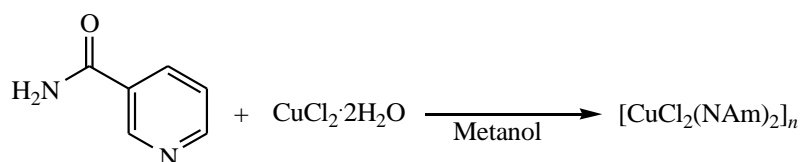
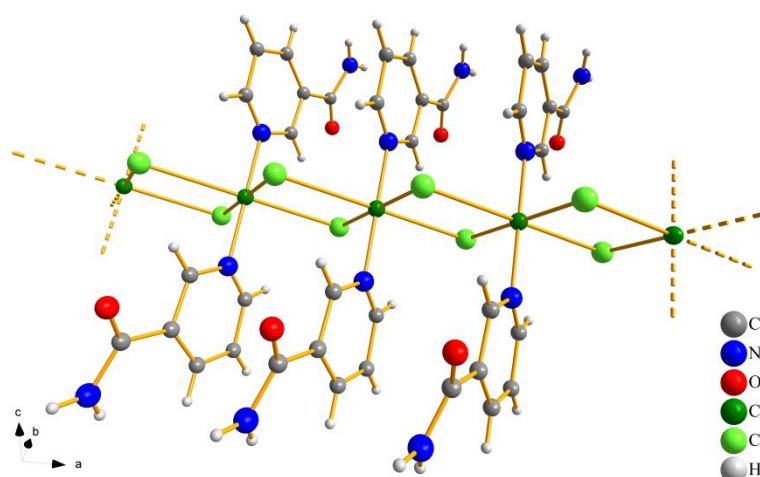


Figura 8 — Estrutura cristalina do composto $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{NAm})_2]_n$ [23].



Em 2019 Schmidt *et al.* [24] relataram a síntese e caracterização estrutural de complexos com metais da primeira série de transição e 3-cianopiridina (3-CNpy). Complexos com Mn, Fe, Co, Ni e Cu foram obtidos a partir da reação do ligante com $\text{MCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em metanol ou etanol (**Esquema 14**) e, com exceção do composto de Cu^{II} , todos tiveram a estrutura elucidada a partir dos dados de raios X em pó. Todas as estruturas são octaédricas, com quatro cloretos e dois ligantes orgânicos conectados pelo nitrogênio da piridina. Os íons metálicos são conectados através de átomos de cloro em ponte, resultando em uma cadeia linear $[\text{M}^{\text{II}}\text{Cl}_2]_n$, conforme mostra a **Figura 9**, para o composto de Mn^{II} .

Esquema 14 – Reação de obtenção do complexo $[\text{MCl}_2(3\text{-CNpy})_2]_n$ com ligante 3-cianopiridina.

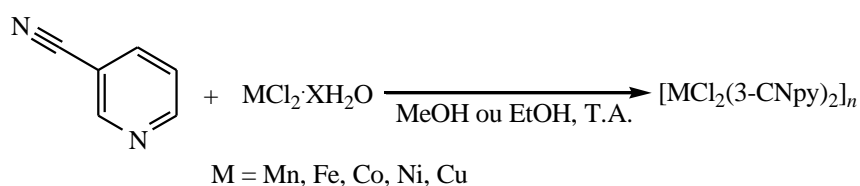
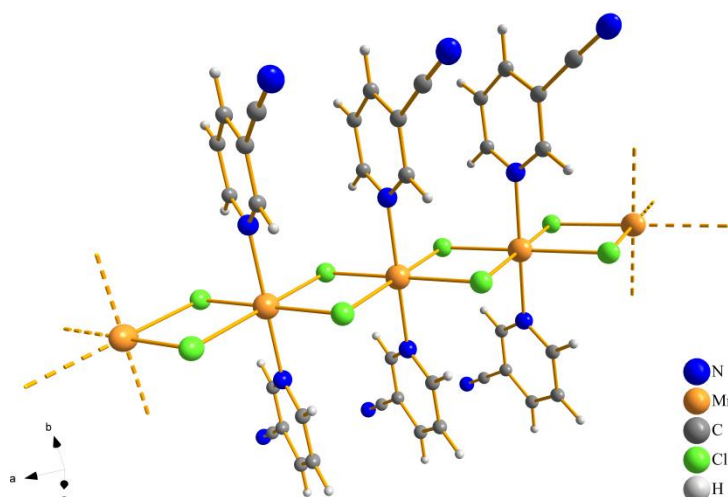


Figura 9 — Estrutura cristalina do composto $[\text{MnCl}_2(3\text{-CNpy})_2]_n$ [24].



Em 2019, Kwiatek *et al.* [25] relataram a síntese e caracterização de novos complexos com ligantes piridina-carboxamida. Dois compostos de Cu^{II} , de fórmulas $[\text{Cu}(\text{HL}2)_2\text{Cl}_2]$ e $[\text{Cu}(\text{HL}2)_2(\text{SCN})_2]$, em que $\text{HL}2 =$ metil 2-metil-3-(piridina-4-carbonilamino)benzoato, foram sintetizados a partir da reação do ligante e CuCl_2 , em meio aquoso, conforme o **Esquema 15**, e tiveram sua estrutura elucidada por difração de raios X em monocristal. O primeiro apresenta uma geometria quadrática bastante regular (**Figura 10 (a)**), enquanto o segundo apresenta uma estrutura com geometria piramidal de base quadrada para o Cu, uma vez que ligações Cu—S mais longas, (2,8409(16) Å), conectam esses blocos de construção formando polímeros de coordenação unidimensionais infinitos. Levando em consideração essas ligações mais fracas, o íon Cu^{2+} apresenta, então, uma geometria piramidal de base quadrática, como mostra a **Figura 10 (b)**.

Esquema 15 – Reação de obtenção dos complexos $[\text{Cu}(\text{HL}2)_2\text{Cl}_2]$ e $[\text{Cu}(\text{HL}2)_2(\text{SCN})_2]$, com ligante piridina-carboxamida.

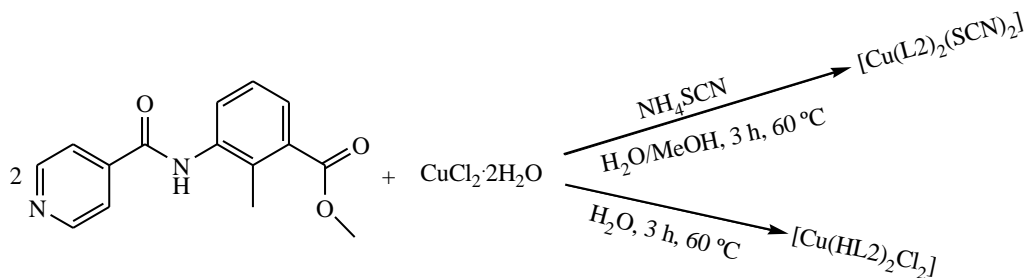
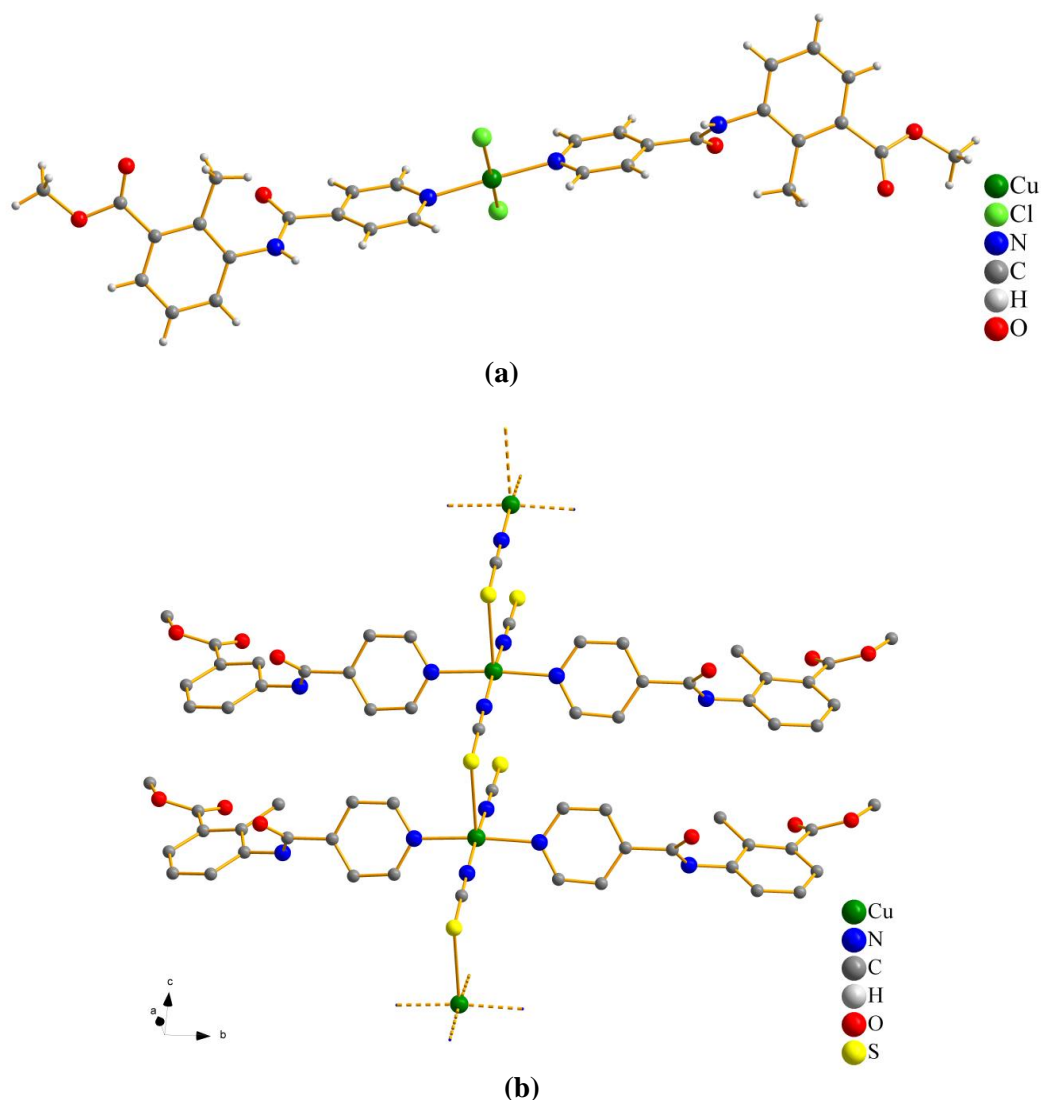


Figura 10 — Estrutura cristalina dos compostos (a) $[\text{Cu}(\text{HL}2)_2\text{Cl}_2]$ e (b) $[\text{Cu}(\text{HL}2)_2(\text{SCN})_2]$ [25].



3.3. Fotocatálise

Nos últimos anos, vem aumentando a preocupação acerca de problemas ambientais, como a crescente emissão de gases do efeito estufa, o esgotamento de combustíveis fósseis e a procura por fontes que garantam a distribuição de energia. Diante disso, os estudos envolvendo fontes alternativas de energia, utilizando metodologias limpas e renováveis também estão em crescimento. É nesse contexto que a fotocatálise está inserida, como uma forma promissora de produzir energia limpa e renovável utilizando a luz visível do espectro solar, a chamada fotossíntese artificial [26,27]. Inspirada na fotossíntese natural, na fotossíntese artificial a captura de fótons é

seguida pelas reações de transferência de elétrons, que levam à separação de carga e à formação de espécies oxidantes ou redutoras potentes, que conduzem as reações de oxirredução desejáveis. No entanto, existe uma dificuldade no desenvolvimento de materiais adequados, principalmente por conta da adequação a alguns requisitos como um *band gap* inferior a 3 eV e estabilidade. Desse modo, pesquisas recentes se preocupam em desenvolver fotocatalisadores estáveis, com aproveitamento cada vez maior da luz visível [28,29].

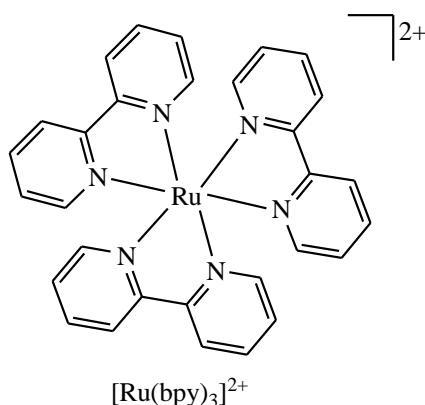
Os complexos metálicos vêm atraindo atenção de pesquisadores nos últimos anos para sua potencial aplicação como fotocatalisadores ou fotossensibilizadores em reações fotocatalíticas para produção de hidrogênio. No entanto, nos últimos 20 anos, cerca de 70% das pesquisas publicadas nessa área são voltadas para complexos de Co e Ru [30].

O fotossensibilizador molecular possui o orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) e o orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO). Nos esquemas de fotossensibilização ocorre a excitação do fotossensibilizador que, normalmente, são complexos de metais de transição (como Ru, Co e Cu) ou corantes orgânicos, seguida da transferência de carga para o semicondutor. Dessa forma, o fotossensibilizador é responsável por iniciar a separação de carga foto-induzida no sistema fotocatalítico, após a captura de fótons [30].

Em princípio, a fotocatalise pode operar na ausência de fotossensibilizadores, apenas na presença do fotocatalisador, um semicondutor sólido, em que a banda de valência é separada da banda de condução por um intervalo de energia (E_g). Nesse caso, o fotocatalisador é responsável pela absorção de luz e subsequente geração de um estado separado de carga [30].

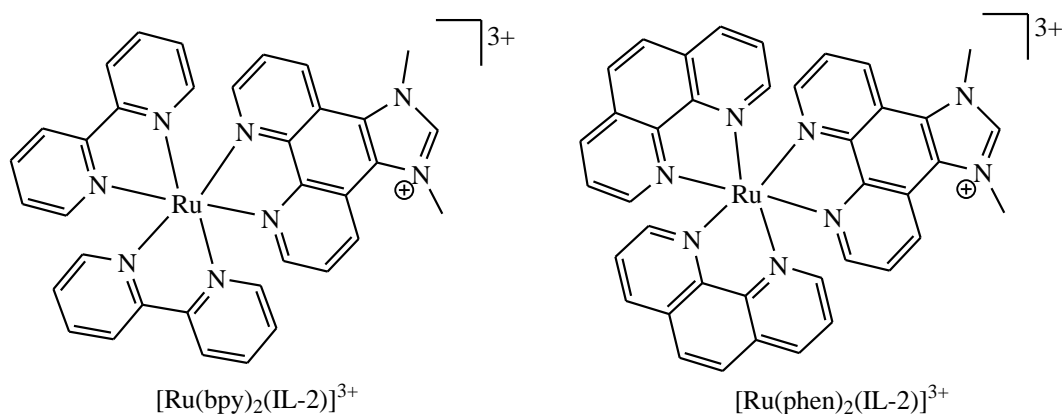
Quando se trata de fotossensibilizadores, o composto $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (**Figura 11**) já é bastante conhecido. Durante experimento fotocatalítico em solução aquosa de ascorbato de sódio, por exemplo, sua estabilidade fotocatalítica atingiu 60 h e boa eficiência para produção de H_2 utilizando um complexo de Co^{II} como fotocatalisador [31].

Figura 11 – Complexo de Ru^{II} com biperidina, usado como fotossensibilizador em fotocatalise [31].



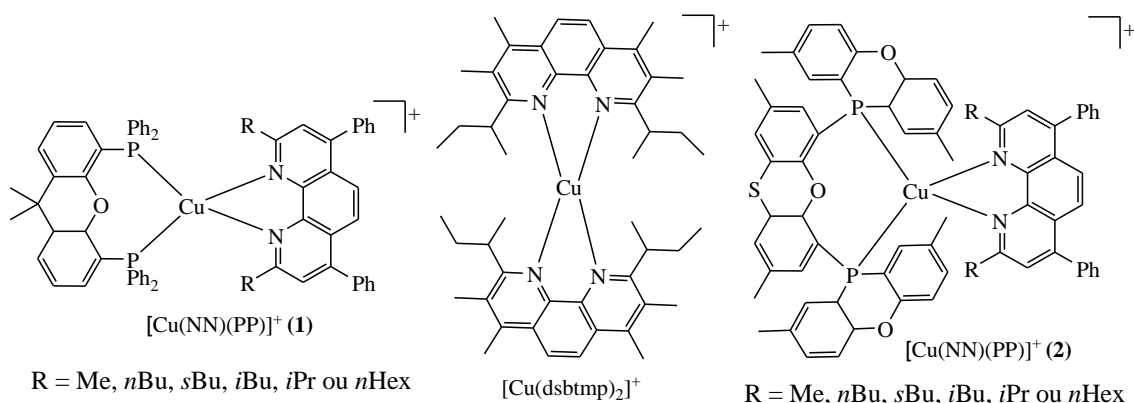
Chung *et al.* [32] relataram um sistema simples de fotólise de dois componentes: um complexo bifuncional de Ru^{II} ($[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{IL-2})]^{3+}$ ou $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{IL-2})]^{3+}$), em que IL-2 = 1,3-dimetil-2,3-dihidro-1*H*-imidazo[4,5-*f*][1,10]fenantrolina-2-il (**Figura 12**), e um complexo precursor de Pd⁰, na presença de trietanolamina. Os autores demonstraram que a introdução de um ligante imidazólico pode facilitar a transferência direta de elétrons entre o centro metálico de Ru e os coloides de Pd⁰. A produção de hidrogênio é altamente dependente do ligante auxiliar (2,2'-bipiridina ou 1,10-fenantrolina) que altera as propriedades do composto. O complexo com 1,10-phen mostrou uma banda de absorção na região do visível ligeiramente mais ampla e um tempo de vida do estado excitado maior, quando comparado ao composto com 2,2'-bpy, fatores que ajudam a explicar seus resultados mais promissores.

Figura 12 – Complexos de Ru^{II} com ligante imidazólico e biperidina ou fenantrolina, usados na fotólise da água [32].



Recentemente, alguns complexos de Cu têm atraído atenção devido ao desempenho na produção fotocatalítica de H₂. No entanto, há poucos relatos sobre isso até agora [30]. Os exemplos mais encontrados são de complexos [Cu(NN)(PP)]⁺ (**1**) (NN = 4,7-difenil-1,10-fenantrolina; PP = 9,10a-di-hidro-9,9-dimetil-4,5-bis(difenilfosfino)-8a*H*-xantena) e [Cu(dsbtmp)₂]⁺, em que dsbtmp = 2,9-di(*sec*-butil)-3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolina (**Figura 13**). Ambos os exemplos contém fenantrolina em sua estrutura, que é um grupo fluorescente. Notavelmente, esses compostos apresentaram forte luminescência, com tempos de vida dos estados excitados extremamente longos, por conta do impedimento estérico causado pelos ligantes volumosos. O sistema fotocatalítico de três componentes inclui um fotossensibilizador de Cu⁺, um catalisador de [Fe₃(CO)₁₂] ou [Co(dmgh)₂(py)Cl] (dmgh = dimetilglioximato) e trietilamina ou *N,N*-dimetil-*p*-toluidina como reagente de sacrifício. Os sistemas utilizam luz visível como fonte de energia, resultando na produção eficiente de H₂ [33,34]. Um ano depois, Beller *et al.* [35] continuaram a melhorar os complexos [Cu(NN)(PP)]⁺ (**2**), (NN = 4,7-difenil-1,10-fenantrolina; PP = fenoxafosfinin-10(10a*H*)-il)fenoxatiin-6-il)-2,8-dimetil-4a*H*-fenoxafosfinina) introduzindo vários grupos funcionais contendo O e P (**Figura 13**), o que aumentou a solubilidade e a estabilidade do composto.

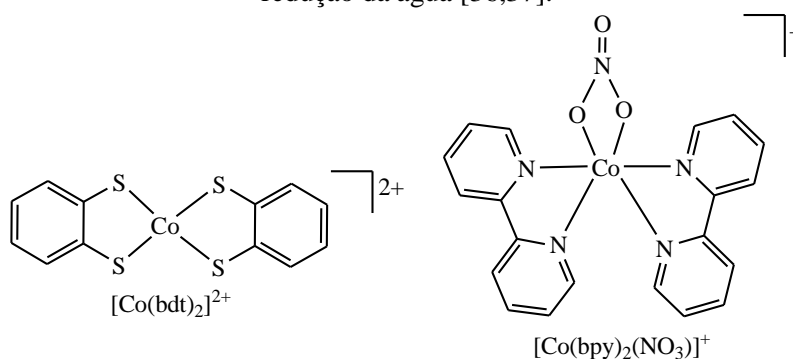
Figura 13 – Complexos de Cu^I usados como fotossensibilizadores na produção de H₂ pela fotocatalise da água [33,34,35].



Considerando complexos metálicos como fotocatalisadores, os de Co são responsáveis por grande parte dos estudos. Levando em conta que os ligantes ditioleno são conhecidos por sofrer transferências reversíveis de elétrons e apresentarem melhor resistência à hidrogenação, Holland *et al.* [36] prepararam o composto [Co(bdt)₂]²⁺, em que bdt = 1,2-benzenoditiolato (**Figura 14**), que é um catalisador ativo para redução de

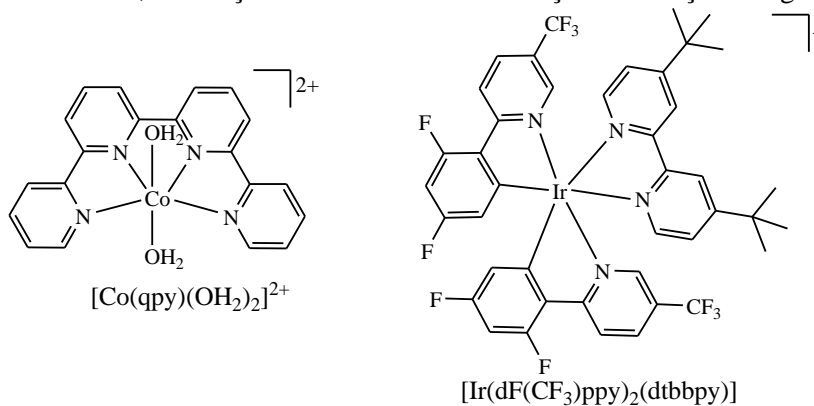
prótons da água, impulsionada pela luz visível, utilizando o fotossensibilizador $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ e ácido ascórbico como doador de elétrons sacrificial. Em pH relativamente ácido, o sistema apresenta atividade ainda mais alta. Outro catalisador de Co, $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{NO}_3)]^+$ (**Figura 14**), coordenativamente saturado, solúvel em água, foi apresentado por Zhan *et al.* [37] e demonstrou resultados fotocatalíticos promissores, utilizando o complexo de Ru como fotossensibilizador e ácido ascórbico como doador de elétrons sacrificial.

Figura 14 – Complexos de Co^{II} usados como fotocatalisadores em reações fotocatalíticas de redução da água [36,37].



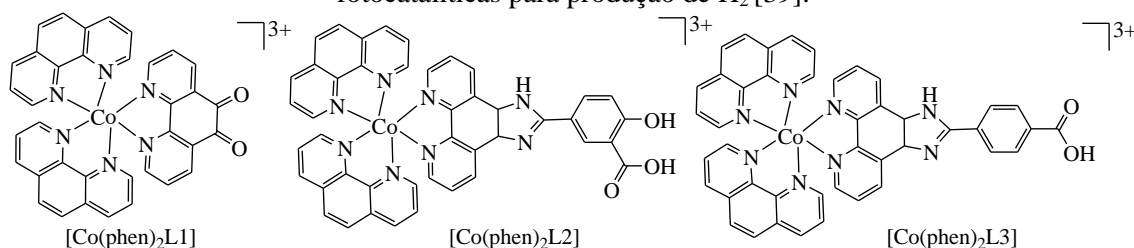
Lau *et al.* [38] relataram o complexo *trans*- $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{qpy})(\text{OH}_2)_2]^{2+}$ (qpy = 2,2':6',2'':6,2'''-quaterpiridina) (**Figura 15**) que foi altamente eficiente tanto para oxidação quanto redução fotocatalítica da água. Para produção de H_2 o sistema utiliza um complexo de Ir^{III} (**Figura 15**) como fotossensibilizador e trietanolamina como doador de elétrons sacrificial.

Figura 15 – Complexo de Co^{II} e de Ir^{III} usados como fotocatalisador e fotossensibilizador, respectivamente, em reações fotocatalíticas de redução e oxidação da água [38].



A sensibilização de TiO_2 por corante para produção fotocatalítica de H_2 já é estudada há anos [39]. No entanto, a pesquisa sobre o uso de complexos de metal de transição de baixo custo como catalisadores para redução de prótons no TiO_2 ainda é relativamente rara. Nesse sentido, Yin *et al.* [39] relataram a síntese de 3 complexos de Co^{III} (**Figura 16**) que foram utilizados como fotocatalisadores para produção de H_2 impulsionada por luz visível, em um sistema livre de metais nobres, utilizando o corante orgânico eosina como fotossensibilizador e trietilamina como doador de elétrons sacrificial. Dentre os 3 complexos, o $[\text{Co}(\text{phen})_2\text{L2}]$ ($\text{L2} = 5\text{-}(3\text{a},11\text{b}\text{-di-hidro-1H-imidazo}[4,5\text{-}f][1,10]\text{fenantrolin-2-il})\text{-2-ácido hidroxibenzoico}$) foi o mais eficaz e, considerando que o potencial redox de todos são próximos devido às estruturas semelhantes. Isso ocorre, provavelmente, porque $[\text{Co}(\text{phen})_2\text{L2}]$ com seus grupos carboxilato e hidroxila interage mais fortemente com o TiO_2 . É sabido que o TiO_2 é um componente eletrônico importante para o processo fotocatalítico, uma vez que coleta os elétrons excitados do fotossensibilizador, facilita a separação de carga de longa duração e transfere elétrons para o complexo usado como fotocatalisador. Pensando nisso, os autores substituíram o TiO_2 por SiO_2 e a produção de H_2 diminuiu significativamente. A análise de absorvância também mostrou que o composto com $[\text{Co}(\text{phen})_2\text{L2}]$, quando comparado com o TiO_2 puro, exibe uma ampla banda de absorção na região do visível, que aumenta gradualmente com o aumento da concentração do complexo (em massa). As pesquisas seguem tentando melhorar a estabilidade do fotocatalisador.

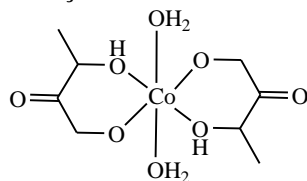
Figura 16 – Complexos de Co^{III} usados como fotocatalisadores, junto com TiO_2 , em reações fotocatalíticas para produção de H_2 [39].



A fotólise da água tem sido amplamente investigada nos últimos anos e a maior parte dos sistemas se desenvolve utilizando co-catalisadores de metais nobres, que são escassos e caros. Su *et al.* [40] relataram um sistema livre de metais nobres, que usa CdS como fotocatalisador e um complexo de lactato de Co^{II} (**Figura 17**) como co-catalisador, sob irradiação de luz visível. A taxa de produção de H_2 é o triplo daquela obtida utilizando o fotocatalisador Pt/CdS . A origem da fotoatividade melhorada é

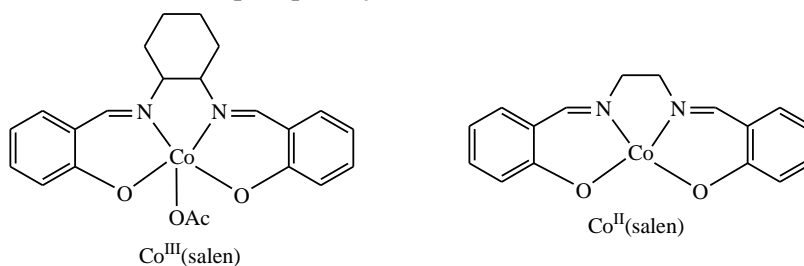
investigada, e os resultados mostram que o complexo de cobalto atua como um acceptor de buracos, inibindo a recombinação de elétrons e buracos foto gerados.

Figura 17 – Complexo de lactato de Co^{II} usado como co-catalisador em sistema fotocatalítico que usa CdS como catalisador para redução fotocatalítica da água [40].



Du *et al.* [41] relataram um sistema fotocatalítico altamente eficiente para produção de H_2 , constituído de CdS como fotossensibilizador, um complexo $\text{Co}^{\text{III}}(\text{salen})$, em que salen = *N,N'*-bis(salicilideno)etilenodiamino (**Figura 18**), como fotocatalisador e Na_2S e Na_2SO_3 como doadores de elétrons sacrificiais. Esse sistema apresentou eficiência que está entre as melhores para sistemas fotocatalíticos utilizando catalisadores moleculares. Estudos mostraram que há uma efetiva transferência de elétrons do CdS para o complexo de Co, que é a proposta de explicação para a alta atividade fotocatalítica do sistema. Ainda utilizando um complexo de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})$ (**Figura 18**), Ma *et al.* [42] relataram sua eficiência atuando como fotocatalisador para oxidação da água, em um sistema que utiliza $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{ClO}_4)_2$ como fotossensibilizador e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ como acceptor de elétrons de sacrifício.

Figura 18 – Complexos $\text{Co}(\text{salen})$ usados como fotocatalisadores em reações fotocatalíticas para produção de H_2 [41,42].



Em 2019, Dil *et al.* [43] relataram o efeito na atividade fotocatalítica de degradação do corante azul de metileno, na faixa de luz visível, da sensibilização do TiO_2 com corantes flavonoides, extraídos de compostos naturais. Os autores relataram um aumento considerável no desempenho fotocatalítico do TiO_2 sensibilizado, o que eles explicam como sendo consequência de um deslocamento para o vermelho na faixa de absorção e diminuição da energia do *band gap*, comprovados por análises de UV-Vis e refletância difusa, respectivamente.

Considerando tudo que a literatura reúne acerca da química das cromonas e sua relevância e sobre o crescente interesse na área de fotocatalise para produção de energia limpa e renovável, nesse trabalho foi feito o preparo do ligante derivado de uma cromona furil-substituída com cloreto de nicotinoíla e seus respectivos complexos com metais de transição que, por sua vez, foram utilizados no preparo de compósitos para testes fotocatalíticos para produção de gás hidrogênio.

4. METODOLOGIA

4.1. Reagentes e solventes

Todos os reagentes e solventes foram obtidos e usados como recebidos de fontes comerciais da Sigma Aldrich, P.A. (reagentes orgânicos) e Vetec, Dinâmica ou Synth, P.A. (sais inorgânicos). Os solventes utilizados na síntese do ligante foram tratados para remoção de umidade, empregando as técnicas usuais e destilados previamente à execução dos experimentos [44].

4.2. Equipamentos

4.2.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

Os espectros de refletância total atenuada no infravermelho, em uma janela espectral de 200 a 4000 cm^{-1} , dos compostos sintetizados foram obtidos em espectrofotômetro FTIR Bruker modelo VERTEX 70, equipado com acessório *Platinum ATR* de cristal de diamante, com resolução de 4 cm^{-1} , pertencente à Universidade Federal de Santa Maria. Para apresentação dos resultados, os espectros foram convertidos para o modo de transmitância.

4.2.2. Espectrometria de massas

O espectro de massas de baixa resolução do ligante foi obtido em um detector de massas Shimadzu GCMS-QP2010 Plus acoplado ao cromatógrafo gasoso, pertencente à Universidade Federal de Santa Maria. Seus fragmentos estão descritos na relação entre unidade de massa atômica e sua carga (m/z), com sua abundância relativa expressa em porcentagem.

4.2.3. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) foram obtidos em espectrômetro Bruker BioSpin GmbH, operando a uma frequência de 600 MHz para núcleo de ^1H , pertencente à Universidade Federal de Santa Maria. As amostras foram submetidas à análise solubilizadas em dimetilsulfóxido (DMSO-d_6) ou clorofórmio

deuterado (CDCl_3), contendo tetrametilsilano (TMS) como padrão interno. Os espectros foram plotados utilizando o programa MestReNova.

4.2.4. Espectroscopia Raman

O espectro Raman foi obtido em um espectrofotômetro Bruker SENTERRA equipado com uma câmera CCD resfriada termoeletricamente, acoplada a microscópio Olympus (BX-51), pertencente à Universidade Federal de Santa Maria. A medida foi realizada usando uma linha de laser de 785 nm (laser de diodo) focada na amostra por uma lente objetiva 50x Olympus (NA 0,75). As potências do laser foram mantidas em valores que evitavam a degradação da amostra.

4.2.5. Espectroscopia de energia dispersiva de raios X

Os espectros de energia dispersiva de raios X (EDS) foram obtidos em um equipamento Bruker Nano GmbH (Esprit 2.0) utilizando pino de Cu (suporte), pertencente à Universidade Federal de Santa Maria. Sobre o suporte foi colocado um pedaço de fita de carbono, e, sobre ela, uma pequena quantidade de amostra, a qual foi metalizada com Au, em um depositador do tipo *magnetron sputtering*, marca Denton, modelo Desk II. Os espectros de EDS foram plotados utilizando o programa Excel.

4.2.6. Espectroscopia no Ultravioleta Visível (UV-Vis)

As análises no UV-Vis foram feitas em um espectrofotômetro Shimadzu UV-2600, pertencente à Universidade Federal de Santa Maria, empregando-se 2 métodos de amostragem distintos: absorção no UV-Vis e refletância difusa. Todos os espectros de absorção foram obtidos utilizando-se cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm e realizando-se medidas em diferentes concentrações, em dimetilformamida. As medidas foram realizadas de 200 a 800 nm, com fenda de 1,0 nm e intervalos de 0,5 nm, utilizando detector direto. Os espectros de refletância difusa foram obtidos utilizando-se esfera integradora ISR-2600 PLUS e detector externo (2 detectores). As medidas foram realizadas de 250 a 800 nm, com fenda de 2,0 nm e intervalos de 0,5 nm. Como material de referência (branco) foi usado o sulfato de bário. Os dados foram tratados aplicando-se a equação Kubelka-Munk [45]: $F(R) = (1-R)^2/2R$, em que R é refletância, $(1-R)^2$ corresponde ao coeficiente de absorção e $2R$, coeficiente de espalhamento. Todos os gráficos foram plotados no programa Excel.

A energia do *band gap* (lacuna de banda) foi obtida a partir da extrapolação da primeira curva de absorção observada no gráfico de *Tauc*. Esse tipo de gráfico relaciona a energia (eixo *x*) versus $(F(R)hv)^2$ (eixo *y*). Neste caso, o gráfico de *Tauc* considera o tipo de transição direta (permitida).

4.2.7. Análise Elementar

Os dados foram obtidos utilizando-se um analisador elementar Perkin Elmer 2400 series II, pertencente ao Centro Analítico de Instrumentação da Universidade de São Paulo. Seu funcionamento é baseado no método de Pregl-Dumas, em que as amostras são sujeitas à combustão em uma atmosfera de oxigênio puro, e os gases resultantes dessa combustão são quantificados em um detector TCD (detector de condutividade térmica, do inglês *Thermal Conductivity Detector*).

4.2.8. Teste fotocatalítico para produção de hidrogênio

A atividade fotocatalítica dos compósitos na produção de hidrogênio foi determinada usando um reator fotoquímico de quartzo de parede dupla. O reator de parede dupla foi circundado por água durante os experimentos para controlar a temperatura da solução (23 °C).

A mistura composta por água ultrapura (tipo I), TEOA (trietanolamina) e o compósito (10 mg) foi desaerada borbulhando-se gás Ar por cerca de 20 min. A proporção H₂O: TEOA foi de 9:1. A mistura foi então irradiada com uma lâmpada de 300 W Hg/Xe sob agitação magnética contínua. O hidrogênio produzido foi quantificado por cromatografia gasosa usando um cromatógrafo Shimadzu GC com uma coluna Carboxem 1000 de 4,6 m de comprimento e 2,10 de diâmetro interno, em temperatura ambiente. Alíquotas de 500 mL do gás foram coletadas por meio de seringa Hamilton com válvula conectada por septo de borracha na tampa do reator. Os gases gerados foram analisados simultaneamente com um detector de condutividade térmica. As curvas de calibração foram consideradas lineares em uma ampla faixa de concentrações de H₂.

4.2.9. *Teste biológico*

Os testes de suscetibilidade foram realizados usando o método de microdiluição em caldo de acordo com o protocolo padrão M24-A2 do Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI) [46]. Os compostos foram solubilizados em DMSO e utilizados em diferentes concentrações a partir de diluições seriadas em caldo de Mueller Hinton Broth (HiMedia Laboratories Pvt. Ltd, Índia). A densidade do inóculo foi padronizada de acordo com a escala 0,5 de MacFarland e posteriormente diluída para uma concentração de 5×10^5 UFC/mL e transferida para as microplacas de 96 poços. As placas foram incubadas a 30 °C por 72 horas e a CIM (Concentração Inibitória Mínima) foi considerada a menor concentração do composto que inibiu o crescimento visível bacteriano. O cloreto de 2,3,5-trifeniltetrazólio (TTC) (Vetec®) foi utilizado como indicador de crescimento microbiano.

4.2.10. *Difratometria de raios X em pó*

Os difratogramas de raios X em pó foram obtidos em um difratômetro Bruker D8 Advance ($K\alpha_1 = 1,5406 \text{ \AA}$) com auxílio de um filtro de Ni, pertencente à Universidade Federal de Santa Maria. As medidas foram realizadas de 4 a 60° em 2θ , 0,3 segundos por passo, fenda de 0,2° e passo de 0,01°, na geometria Bragg-Brentano (reflexão). Os gráficos foram plotados utilizando o programa Excel. Para a coleta dos dados para cálculo de estrutura cristalina, a medida foi realizada de 4 a 105° em 2θ , 7 segundos por passo, fenda de 0,2° e passo de 0,02°.

4.2.11. *Cálculo de estrutura a partir da difratometria de raios X em pó*

Os parâmetros da cela unitária foram verificados pela pesquisa de pico padrão, seguida de indexação através da abordagem de decomposição de valor único, que foi implementada no TOPAS [47,48]. O grupo espacial $C2/c$ foi escolhido após análise criteriosa das ausências sistemáticas das reflexões. Como o grupo $C2/c$ tem $Z=8$ e as considerações de densidade sugerem $Z=4$, o íon metálico Mn^{2+} foi colocado em uma posição especial, ou seja, no plano de deslizamento, $0,0x \ 0,5y \ 0,25z$. O processo de solução da estrutura foi realizado pela técnica de recozimento simulado, também implementada no TOPAS, empregando um modelo de corpo rígido para o ligante (no formalismo da matriz Z), baseado em dados de monocristal de um composto deste trabalho, com ângulos de translação, rotação e torção livres. Consequentemente, os íons

cloretos também foram calculados com ângulos de translação livres. O refinamento final foi realizado pelo método de Rietveld, mantendo a descrição do corpo rígido introduzida na etapa de solução. O fundo foi modelado por uma função polinomial de Chebyshev e o pico com anisotropia foi descrito por um modelo de harmônicos esféricos. Um parâmetro térmico isotrópico foi atribuído ao átomo de metal (B_M) e refinado; átomos mais leves receberam um parâmetro térmico isotrópico comum, definido em $B_{iso} = B_M + 2.0 \text{ \AA}^2$ parâmetro térmico. Na Tabela 1 se encontram os dados da coleta e refinamento da estrutura do composto $[\text{Mn}(\text{N-3EC-F})_2\text{Cl}_2]_n$.

4.2.12. Difractometria de raios X em monocristal

Os dados foram coletados em difratômetro Bruker D8 Quest, usando tubo gerador de raios X de cobre ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$), pertencente à Universidade Federal de Santa Maria. Os cálculos estruturais foram realizados com o programa SHELXS [49] utilizando interface APEX 3 e os refinamentos foram realizados através dos programas SHELXLe-2017/1 [50]. As imagens foram geradas utilizando o programa Diamond 3 [51]. Na Tabela 1 se encontram os dados da coleta e refinamento da estrutura do ligante **N-3EC-F** e do complexo $[\text{Cu}(\text{N-3EC-F})_2(\text{NCS})_2]_n$.

Tabela 1 – Dados da coleta de intensidades e refinamento da estrutura do ligante **N-3EC-F** e dos complexos $[\text{Cu}(\text{N-3EC-F})_2(\text{NCS})_2]_n$ e $[\text{Mn}(\text{N-3EC-F})_2\text{Cl}_2]_n$.

Fórmula molecular	$\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{NO}_5$	$\text{C}_{40}\text{H}_{22}\text{CuN}_4\text{O}_{10}\text{S}_2$	$\text{C}_{38}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{MnN}_2\text{O}_{10}$
Fórmula empírica	$\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{NO}_5$	$\text{C}_{40}\text{H}_{22}\text{CuN}_4\text{O}_{10}\text{S}_2$	$\text{C}_{38}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{MnN}_2\text{O}_{10}$
Massa molecular	333,29 g mol ⁻¹	846,27 g mol ⁻¹	792,44 g mol ⁻¹
Temperatura	296(2) K	296(2) K	298
Comprimento de onda	1,54178 Å	1,54178 Å	1,5418 Å
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
Dimensões da cela unitária	<i>a</i> = 8,1269(9) Å	<i>a</i> = 8,3791(15) Å	<i>a</i> = 37,365(1) Å
	<i>b</i> = 10,2414(17) Å	<i>b</i> = 10,523(3) Å	<i>b</i> = 11,678(7) Å
	<i>c</i> = 10,7456(15) Å	<i>c</i> = 20,406(4) Å	<i>c</i> = 7,472(3) Å
	α = 110,304(11)°	α = 90°	α = 90°
	β = 109,844(6)°	β = 98,199(11)°	β = 90,89(2)°
	γ = 96,325(13)°	γ = 90°	γ = 90°
Volume	762,2(2) Å ³	1780,9(7) Å ³	3260,34(7) Å ³
Z	2	2	4
Densidade	1,452 mg/m ³	1,578 mg/m ³	1,613(3) mg/m ³
Coeficiente de absorção	0,894 mm ⁻¹	2,555 mm ⁻¹	53,98 mm ⁻¹
F(000)	344	862	1612
Reflexões coletadas	19224	18833	—
Reflexões independentes	2941 [R(int) = 0,0224]	3496 [R(int) = 0,0302]	—
Completude dos dados coletados	98%	99,7%	—
Dados/Restrições/Parâmetros	2941 / 0 / 226	3496 / 0 / 253	—
<i>Goodness-of-fit on F</i> ²	1,062	1,074	—
Índices finais R [I>2sigma(I)]	R1 = 0,0370; wR2 = 0,1022	R1 = 0,0510; wR2 = 0,1444	—
Índices R (Todos os dados)	R1 = 0,0385; wR2 = 0,1039	R1 = 0,0582; wR2 = 0,1516	—
Maior densidade eletrônica residual e ‘buraco’ com maior deficiência de densidade eletrônica	0,159 e -0,159 e.Å ⁻³	0,667 e -0,712 e.Å ⁻³	—
Número de parâmetros	—	—	30
<i>R</i> _{Bragg} , <i>R</i> _{wp}	—	—	0,0263 / 0,0517

4.3. Procedimento experimental

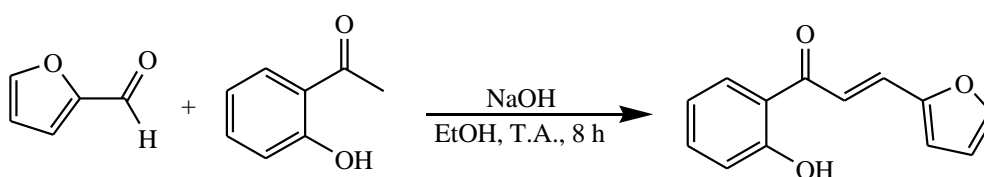
4.3.1. Procedimento experimental para a síntese da 3HC-F e do ligante.

4.3.1.1. Procedimento para a síntese da chalcona furil-substituída

A reação para obtenção da chalcona furil-substituída foi realizada conforme procedimento descrito na literatura, com algumas modificações [52]. Em um balão de 250 mL, foram adicionados o 2-furaldeído (20,000 mmol; 1,9220 g), a 2'-hidroxiacetofenona (20,000 mmol; 2,7230 g) e etanol (60 mL). Por último, sob agitação

magnética, foi adicionado o hidróxido de sódio sólido (41,600 mmol; 1,6640 g). A reação foi mantida em temperatura ambiente por 8 h, conforme **Esquema 16**. Após esse período, a reação foi resfriada em banho de gelo e acidificada pela adição, gota a gota, de solução 30% de ácido clorídrico, seguido pela adição de 100 mL de água destilada. O meio reacional foi mantido em agitação por 30 min. O precipitado amarelo intenso formado foi filtrado à vácuo, lavado com água destilada e seco em dessecador. Rendimento: 94% (4,0250 g), com base na 2'-hidroxiacetofenona.

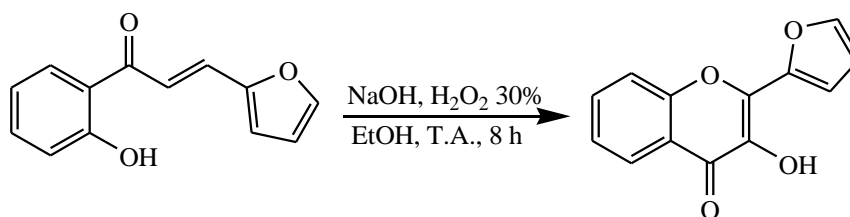
Esquema 16 – Reação de condensação aldólica para obtenção da chalcona furil-substituída.



4.3.1.2. Procedimento para a síntese da 3HC-F

A reação para obtenção da cromona foi realizada conforme procedimento descrito na literatura, com algumas modificações [52]. Em um balão de 250 mL foram adicionados a chalcona (11,000 mmol; 2,3560 g), etanol (25 mL) e, sob agitação magnética, hidróxido de sódio sólido (86,000 mmol; 3,4400 g). Por fim, com a reação resfriada em banho de gelo, foi adicionado, aos poucos, peróxido de hidrogênio 30% (10 mL). Após estabilização da temperatura da reação, foi mantida a agitação da mistura em temperatura ambiente por 8 h (**Esquema 17**). Ao fim desse período, a reação foi resfriada em banho de gelo e neutralizada pela adição, gota a gota, de solução 30% de ácido clorídrico, seguido pela adição de 50 mL de água destilada. O meio reacional foi mantido em agitação por 30 min. O precipitado amarelo formado foi filtrado à vácuo, lavado com água destilada e seco em dessecador. Rendimento: 73% (1,8361 g), com base no cloreto de nicotinoíla.

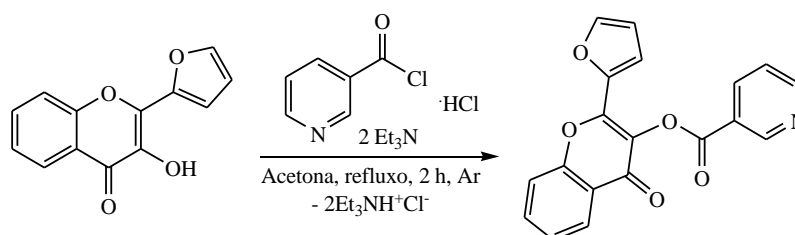
Esquema 17 – Reação de obtenção da cromona furil-substituída a partir da oxidação da chalcona furil-substituída.



4.3.1.3. Procedimento para a síntese da N-3EC-F.

Em um balão de 100 mL, de 2 bocas, foi adicionada a cromona furil-substituída (4,4000 mmol; 1,0000 g), o cloreto de nicotinoíla (4,4000 mmol; 0,7830 g) e 40 mL de acetona, previamente destilada. Com o auxílio de um funil de adição, a Et₃N (9,6000 mmol; 1,3400 mL), diluída em 10 mL de acetona, foi gotejada no meio reacional. A reação permaneceu em agitação, à temperatura ambiente, sob atmosfera inerte, até que toda a base fosse adicionada. Em seguida, foi colocada em refluxo por 2 h (**Esquema 18**). Ao final, a mistura reacional foi vertida em um béquer, sob banho de gelo, contendo 200 mL de água destilada gelada. Agitou-se com um bastão de vidro. O sólido amarelo formado foi filtrado e seco ao ar. Rendimento: 76% (1,1098 g), com base na cromona.

Esquema 18 – Reação de obtenção da N-3EC-F a partir da reação da cromona com o cloreto de nicotinoíla.



4.3.2. Síntese dos compostos de coordenação com N-3EC-F

4.3.2.1. Reações com MCl₂

Em um balão de 50 mL, o ligante (0,20 mmol; 66,6 mg) foi dissolvido em 3 mL de THF. O sal MCl₂ (0,10 mmol) foi dissolvido em 2 mL de MeOH e adicionado ao ligante em solução (**Esquema 19**). Dentro de alguns minutos foi observada a alteração

da cor da solução e a formação de um precipitado. Após 1 h em agitação, o sólido foi filtrado, lavado com THF e MeOH e seco ao ar.

[Mn(N-3EC-F)₂Cl₂] (1): Sólido amarelo. Rendimento: 25% (0,0389 g), com base no ligante. Análise elementar calculada para C₃₈H₂₂Cl₂MnN₂O₁₀ (792,43 g mol⁻¹): C 57,60; H 2,80; N 3,54%; experimental: C 57,25; H 2,74; N 3,50%.

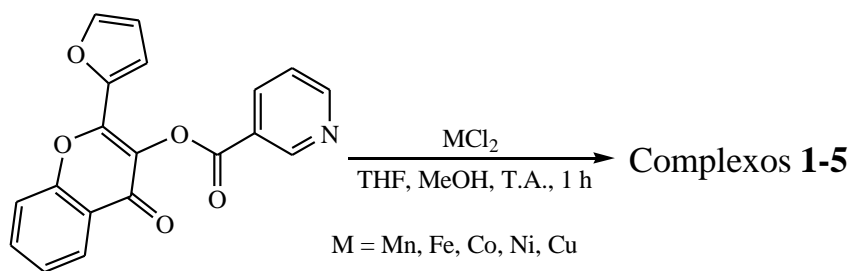
[Fe(N-3EC-F)₂Cl₂] (2): Sólido marrom. Rendimento: 17% (0,0273 g), com base no ligante. Análise elementar calculada para C₃₈H₂₂Cl₂FeN₂O₁₀ (793,34 g mol⁻¹): C 57,60; H 2,80; N 3,54%; experimental: C 57,25; H 2,74; N 3,50%.

[Co(N-3EC-F)₂Cl₂] (3): Sólido acinzentado. Rendimento: 43% (0,0687 g), com base no ligante. Análise elementar calculada para C₃₈H₂₂Cl₂CoN₂O₁₀ (796,43 g mol⁻¹): C 57,31; H 2,78; N 3,52%; experimental: C 57,17; H 2,85; N 3,61%.

[Ni(N-3EC-F)₂Cl₂] (4): Sólido amarelo. Rendimento: 45% (0,0712 g), com base no ligante. Análise elementar calculada para C₃₈H₂₂Cl₂NiN₂O₁₀ (796,19 g mol⁻¹): C 57,32; H 2,79; N 3,52%; experimental: C 56,37; H 2,87; N 3,48%.

[Cu(N-3EC-F)₂Cl₂] (5): Sólido verde. Rendimento: 49% (0,0782 g), com base no ligante. Análise elementar calculada para C₃₈H₂₂Cl₂CuN₂O₁₀ (801,04 g mol⁻¹): C 56,98; H 2,77; N 3,50%. Experimental: C 56,61; H 2,75; N 3,65%.

Esquema 19 – Reação de obtenção dos compostos com metais da primeira série de transição com ligante **N-3EC-F**.



4.3.2.2. Reações com CuSO₄

Em um balão de 50 mL, o ligante (0,10 mmol; 33,3 mg) foi dissolvido em 3 mL de THF. O CuSO₄·5H₂O (0,10 mmol; 25,0 mg) foi dissolvido em 3 mL de MeOH, e adicionado ao ligante, em solução, conforme **Esquema 20**. A solução ficou verde, mas não houve formação de sólido. Então, 2 equivalentes dos respectivos haletos, ou pseudo-haleta, na forma de sal de potássio (KCl, KBr, KI ou KSCN), dissolvidos em 3 mL de MeOH, foram adicionados. Imediatamente foi observada mudança na cor da

solução e a formação de um sólido. Após 1 h, o sólido foi filtrado, lavado com THF e seco ao ar.

[Cu(N-3EC-F)₂Cl₂] (5): Sólido verde. Rendimento: 70% (0,0558 g), com base no ligante.

K₂[Cu₂(N-3EC-F)₂(SO₄)₂Br₂] (5s1): Sólido marrom. Rendimento: 77% (0,0940 g), com base no ligante. Análise elementar calculada para C₃₈H₂₂Br₂Cu₂K₂N₂O₁₈S₂ (1223,81 g mol⁻¹): C 37,29; H 1,81; N 2,29%; experimental: C 37,59; H 1,83; N 2,31%.

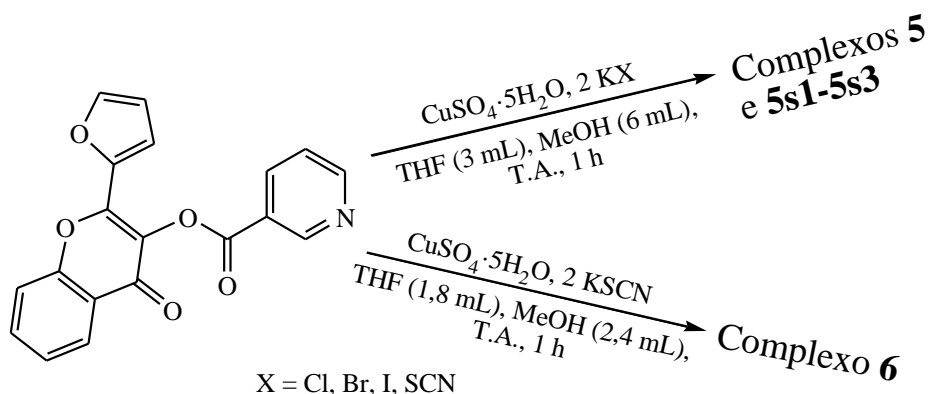
K₂[Cu₂(N-3EC-F)₂(SO₄)₂I₂] (5s2): Sólido marrom claro. Rendimento: 71% (0,0941 g), com base no ligante. Análise elementar calculada para C₃₈H₂₂I₂Cu₂K₂N₂O₁₈S₂ (1317,81 g mol⁻¹): C 34,63; H 1,68; N 2,13%; experimental: C 32,21; H 1,58; N 1,96%.

K₂[Cu₂(N-3EC-F)₂(SO₄)₂(SCN)₂] (5s3): Sólido verde. Rendimento: 90% (0,1058 g), com base no ligante. Análise elementar calculada para C₄₀H₂₂Cu₂K₂N₄O₁₈S₄ (1180,17 g mol⁻¹): C 40,71; H 1,88; N 4,75%; experimental: C 42,10; H 1,81; N 4,89%.

A reação com KSCN foi reproduzida em maior quantidade (0,50 mmol), porém a quantidade de solvente não aumentou na mesma proporção. O ligante foi dissolvido em 9 mL de THF, o sal metálico em 8 mL de MeOH e o KSCN em 4 mL de MeOH. Essa reação levou à obtenção de um produto distinto do **5s3**, o complexo [Cu(N-3EC-F)₂(NCS)₂].

[Cu(N-3EC-F)₂(NCS)₂] (6): Sólido verde. Rendimento: 34% (0,0288 g), com base no ligante. Análise elementar calculada para C₄₀H₂₂S₂CuN₄O₁₀ (846,30 g mol⁻¹): C 56,77; H 2,62; N 6,62%; experimental: C 56,06; H 2,55; N 6,64%.

Esquema 20 – Reação de obtenção de compostos de Cu^{II} com ligante N-3EC-F, utilizando CuSO₄·5H₂O e KX.



4.3.2.3. Reações com $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

Em um balão de 50 mL, o ligante (0,10 mmol; 33,3 mg) foi dissolvido em 3 mL de THF. O $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,10 mmol; 24,0 mg) foi adicionado, sólido, ao ligante em solução, conforme **Esquema 21**. A solução ficou verde, mas não houve formação de sólido. Então, 2 equivalentes dos respectivos haletos, ou pseudo-haleto, na forma de sal de potássio, foram adicionados (previamente dissolvidos em 3 mL de MeOH). Imediatamente foi observada mudança na cor da solução e a formação de um sólido. Após 1 h, o sólido foi filtrado, lavado com THF e seco ao ar.

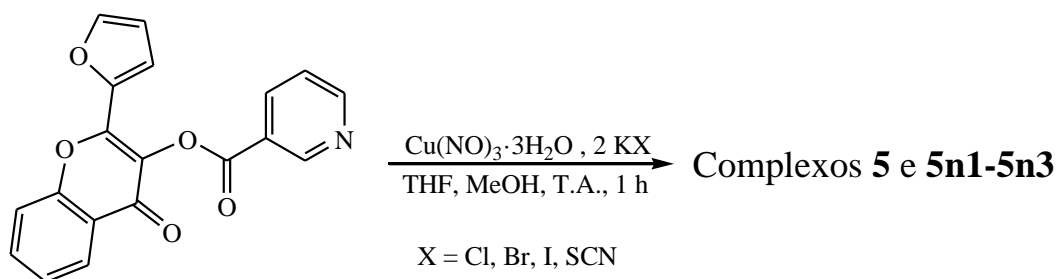
[Cu(N-3EC-F)₂Cl₂] (5): Sólido verde. Rendimento: 69% (0,0555 g), com base no ligante.

K₂[Cu₂(N-3EC-F)₂(NO₃)₃Br₃] (5n1): Sólido marrom. Rendimento: 60% (0,0778 g), com base no ligante. Análise elementar calculada para $\text{C}_{38}\text{H}_{22}\text{Br}_3\text{Cu}_2\text{K}_2\text{N}_5\text{O}_{19}$ (1297,60 g mol⁻¹): C 35,17; H 1,71; N 5,40%; experimental: C 38,78; H 1,88; N 6,40%.

K₂[Cu₂(N-3EC-F)₂(NO₃)₃I₃] (5n2): Sólido marrom claro. Rendimento: 49% (0,0712 g), com base no ligante. Análise elementar calculada para $\text{C}_{38}\text{H}_{22}\text{I}_3\text{Cu}_2\text{K}_2\text{N}_5\text{O}_{19}$ (1438,60 g mol⁻¹): C 31,73; H 1,54; N 4,87%; experimental: C 30,02; H 1,36; N 5,00%.

K₃[Cu(N-3EC-F)(NO₃)₄SCN]·H₂O (5n3): Sólido verde. Rendimento: 51% (0,0430 g), com base no ligante. Análise elementar calculada para $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{CuK}_3\text{N}_6\text{O}_{18}\text{S}$ (838,25 g mol⁻¹): C 28,66; H 1,56; N 10,03%; experimental: C 27,73; H 1,27; N 10,23%.

Esquema 21 – Reação de obtenção dos compostos de Cu^{II} com ligante **N-3EC-F**, utilizando $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e KX .



4.3.3. Síntese dos compósitos para utilização na fotocatalise

Os compósitos $\text{TiO}_2\text{-1-TiO}_2\text{-5}$ foram preparados adaptando a metodologia descrita por Wu e Chen [53]. Em um frasco de 5 mL, $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (1,0000 mmol; 0,2842 g) e AcOH (4,0000 mmol; 0,2402 g) foram agitados sob uma atmosfera ambiente (solução A). Em um segundo frasco de 5 mL, o complexo **1-5** (0,0300 mmol) foi suspenso em isopropanol (4,0000 mmol; 0,2404 g) (solução B). Neste ponto, a suspensão B foi adicionada à solução A e o sistema foi mantido sob agitação em uma atmosfera ambiente por 24 h. Por fim, todos os solventes foram retirados na linha de vácuo. Para comparação dos resultados, o compósito $\text{TiO}_2\text{-5(b)}$ foi preparado utilizando 0,0600 mmol (0,0480 g) do complexo **5**.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização da 3-hidroxicromona e do ligante

5.1.1. Caracterização do material de partida (3HC-F)

5.1.1.1. Espectroscopia na região do infravermelho

A **Figura 19** retrata o espectro vibracional na região do infravermelho obtido para a cromona. Os valores das bandas dos modos vibracionais mais importantes do espectro estão elencados na Tabela 2, e foram comparados com dados da literatura para o mesmo composto, apresentando coerência [54].

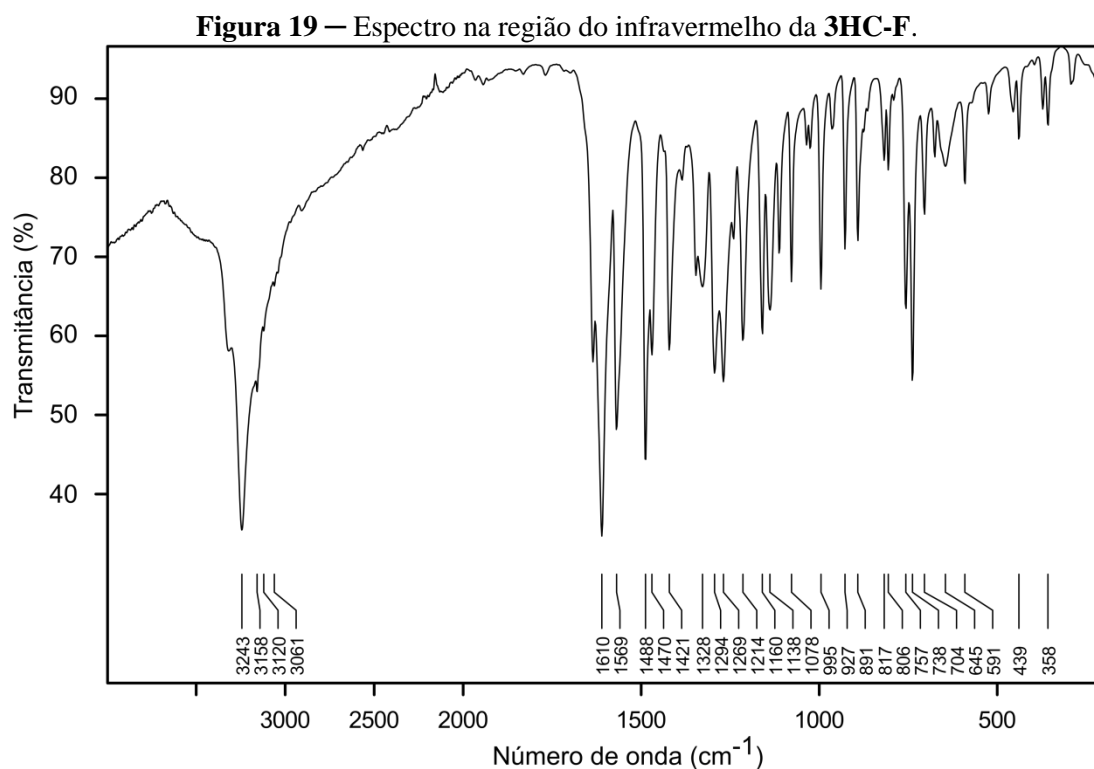


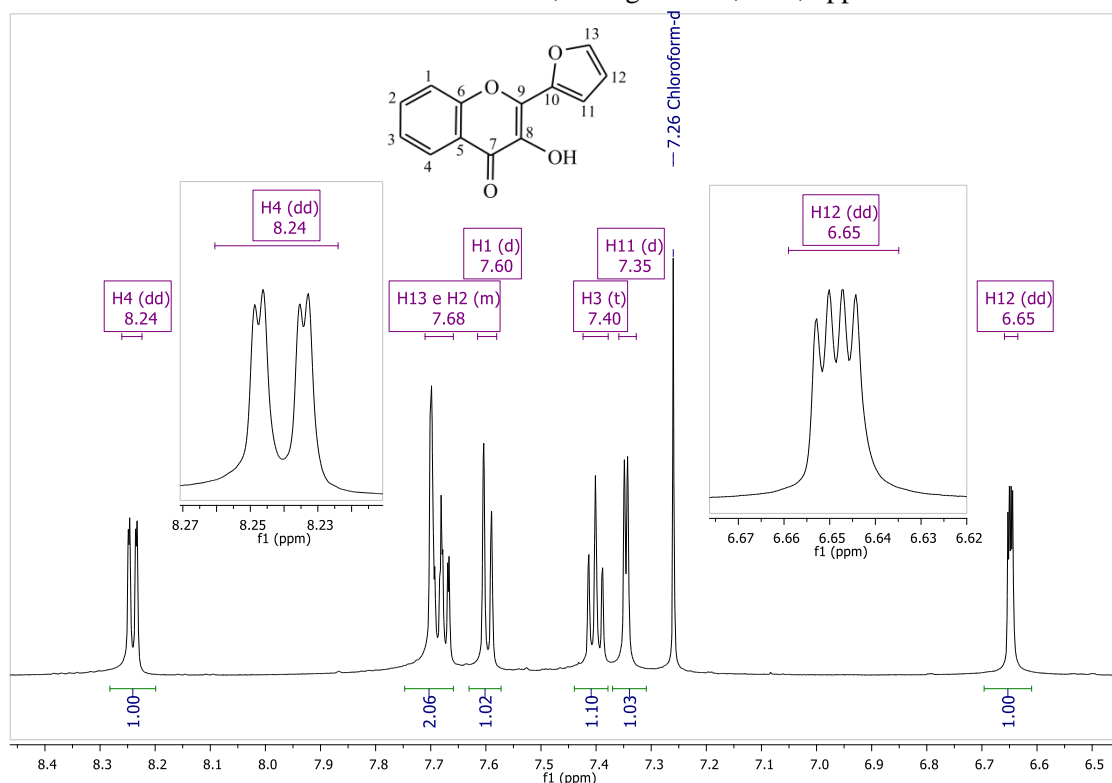
Tabela 2 – Principais bandas observadas no espectro vibracional no infravermelho para a cromona (valores dados em cm⁻¹).

Modo vibracional	3HC-F	Literatura
vO-H	3243	3258
vC-H (aromático)	3120 e 3061	2920
vC=O	1610	1616
vC-O	1328	Não informado

5.1.1.2. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C .

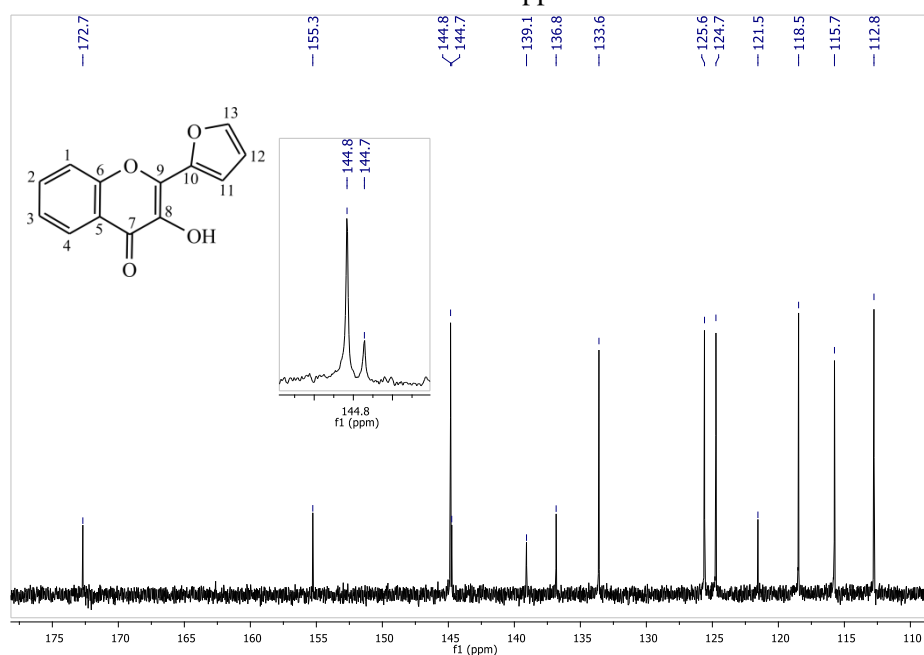
A **Figura 20** ilustra os dados de RMN de ^1H da cromona. No espectro podem-se observar os sinais referentes ao anel furano: um dubleto de dupletos em 6,65 ppm ($J = 3,50; 1,70$ Hz) referente ao hidrogênio H12; um dupleto em 7,35 ppm ($J = 3,50$ Hz) mostra o H11 e um multipletto em 7,68 ppm, referente ao H13 e H2. Completando os hidrogênios do anel benzênico, o triplete em 7,40 ppm ($J = 7,50$ Hz) atribuído ao H3; o dupleto em 7,60 ppm ($J = 8,50$ Hz), corresponde ao H1 e um dubleto de dupletos em 8,24 ppm ($J = 8,00; 1,50$ Hz), do H4, mais desblindado, pela proximidade com o oxigênio. Quanto ao anel furano, o sinal da hidroxila não pode ser visualizado no espectro devido à troca rápida que realiza com o deutério. A atribuição dos valores de RMN de ^1H está de acordo, em partes, com relato da literatura para o mesmo composto [54].

Figura 20 — Espectro de RMN de ^1H , obtido à frequência de 600 MHz, da 2-(furan-2-il)-3-hidroxi-4H-cromen-4-ona, na região de 8,4 a 6,5 ppm.



A **Figura 21** mostra o espectro de RMN de ^{13}C . São observados 13 picos, referentes aos 13 carbonos da molécula. Na região mais desblindada do espectro estão os picos referentes aos carbonos ligados aos oxigênios. Em 172 ppm, encontra-se o pico referente ao carbono da carbonila (C7).

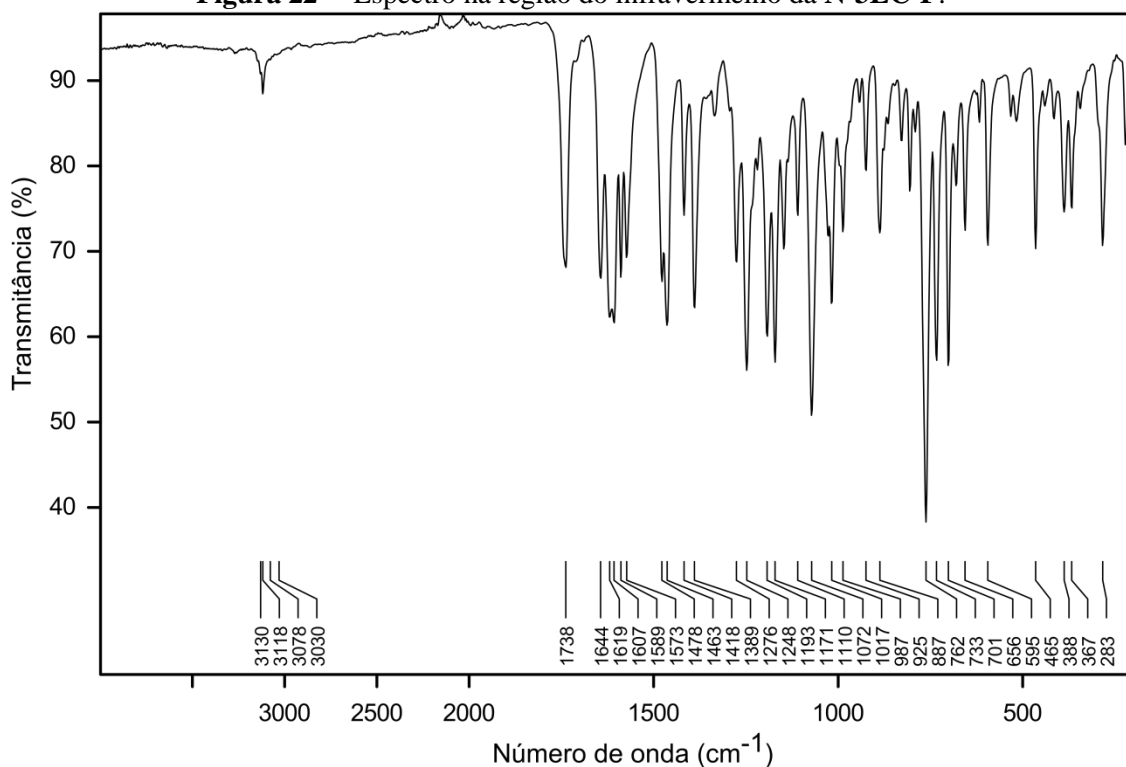
Figura 21 — Espectro de RMN de ^{13}C da 2-(furan-2-il)-3-hidroxi-4*H*-cromen-4-ona, na região de 110 a 175 ppm.



5.1.2. Caracterização do ligante N-3EC-F

5.1.2.1. Espectroscopia na região do infravermelho

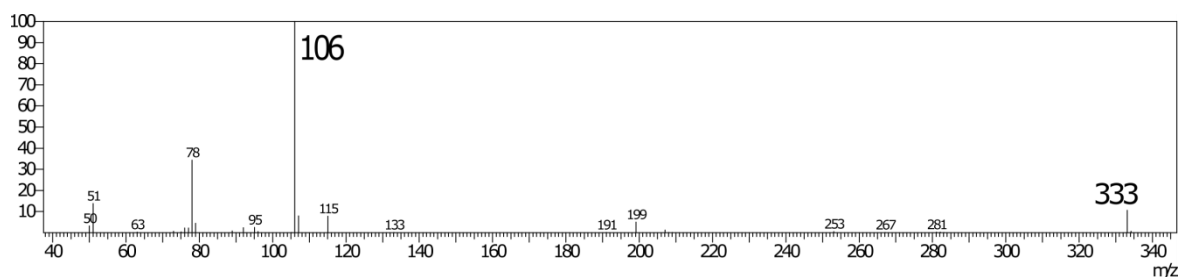
A **Figura 22** retrata os dados de espectroscopia na região do infravermelho da **N-3EC-F**. A ausência de bandas referentes ao modo vibracional de estiramento O—H e a presença da banda em 1738 cm^{-1} , atribuída ao estiramento C=O de éster são os principais indicativos da formação do produto de interesse. A Tabela 3 elenca as principais bandas observadas e as respectivas atribuições dos modos vibracionais da **3HC-F** e do ligante [16,55].

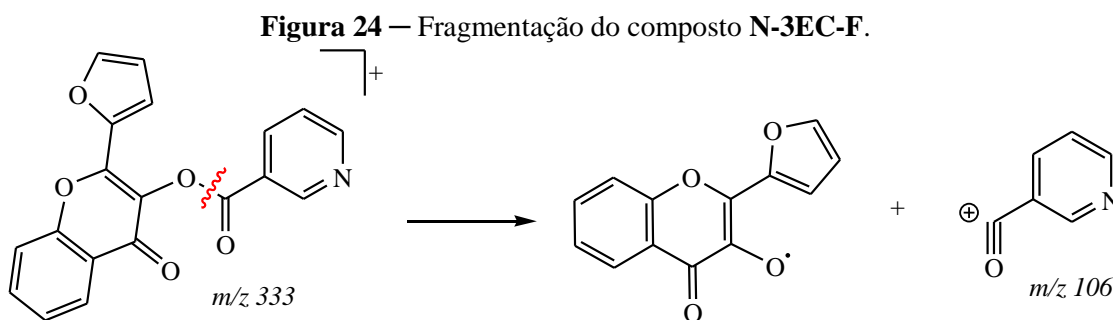
Figura 22 — Espectro na região do infravermelho da **N-3EC-F**.**Tabela 3** — Principais bandas observadas no espectro vibracional no infravermelho para os ligantes desse trabalho (valores dados em cm^{-1}).

Composto	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=O})_{\text{éster}}$	$\nu(\text{C=O})_{\text{crom}}$	$\nu(\text{C=N}) + \nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C-O})$
3HC-F	3243	3120, 3061	—	1610	1569	1488, 1470	—	1328
N-3EC-F	—	3130–3030	1738	1619	1589, 1573	1478, 1463	1017	1389

5.1.2.2. Espectrometria de massas

A **Figura 23** mostra o espectro de massas da **N-3EC-F**, que mostra o pico do íon molecular em m/z 333, e o pico base em m/z 106, referente à quebra do éster e formação do fragmento de fórmula $[\text{C}_6\text{H}_4\text{ON}]^+$, como mostra a **Figura 24**. Esses dois picos principais confirmam a obtenção da molécula.

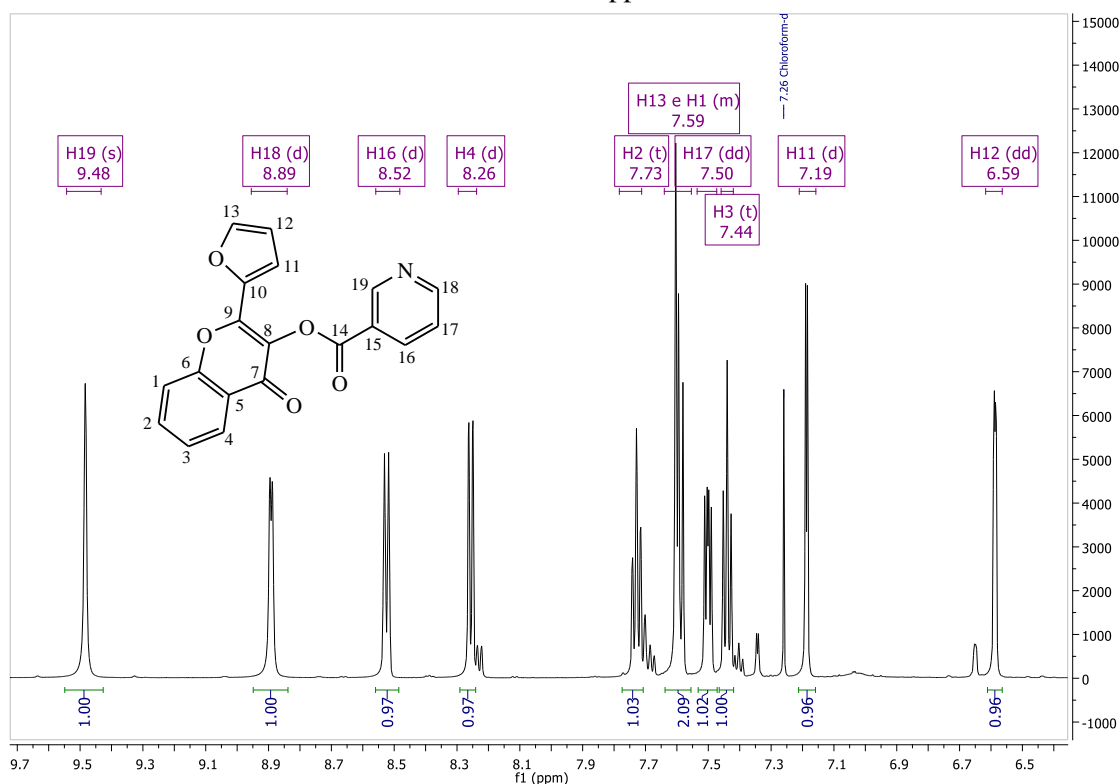
Figura 23 — Espectro de massas do composto **N-3EC-F**.



5.1.2.3. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C .

A **Figura 25** ilustra os dados de RMN de ^1H da **N-3EC-F**. No espectro é possível observar sinais referentes a 11 hidrogênios aromáticos, conforme o esperado. O simpleto em 9,48 ppm corresponde ao H19, enquanto os dupletos em 8,89 ppm ($J = 4,20$ Hz) e 8,52 ppm ($J = 7,90$ Hz) são referentes aos H18 e H16, respectivamente. Um dubleto de dupletos em 7,50 ppm ($J = 7,80$; 4,90 Hz) corresponde ao H17, completando os hidrogênios desse anel piridínico. Para o anel furano, observa-se um dupleto em 7,19 ppm ($J = 3,60$ Hz) para o H11, um dupleto de dupletos em 6,59 ppm ($J = 3,20$; 1,20 Hz) para o H12 e um multipletto em 7,59 ppm para o H13 e H1, esse último referente ao anel benzênico. Para os demais hidrogênios desse anel, um dupleto em 8,26 ppm ($J = 7,80$ Hz), corresponde ao H4, o tripleto em 7,73 ppm ($J = 7,80$ Hz), ao H2 e o tripleto em 7,44 ppm ($J = 7,50$ Hz), ao H3. O espectro mostra uma pequena quantidade de impureza com picos em deslocamentos químicos que correspondem aos do material de partida, a cromona.

Figura 25 — Espectro de RMN de ^1H , obtido à frequência de 600 MHz, da **N-3EC-F**, na região de 9,7 a 6,4 ppm.



A **Figura 26** ilustra o espectro COSY (do inglês *Correlation Spectroscopy*) da molécula, que mostra os acoplamentos entre os hidrogênios distantes a três ligações, ou seja, acoplamentos com hidrogênios em carbono vizinho. De acordo com o espectro, o H11 e o H13 acoplam com o H12 que, por sua vez, acopla com ambos. Considerando os hidrogênios do anel benzênico, o H3 acopla com o H4 e H2, e esse, com o H3 e H1. Já o H4 acopla com o H3 e, o H1, com o H2. Por fim, para o anel piridínico, o H19 acopla com o H16 e esse, com o H19 e H17. O H17 acopla com o H16 e H18 que, por sua vez, acopla com o H17. A **Figura 27** mostra o espectro de ^{13}C , em que é possível identificar os 19 carbonos da molécula.

Figura 26 — Espectro COSY da N-3EC-F, na região de 6,4 a 9,6 ppm.

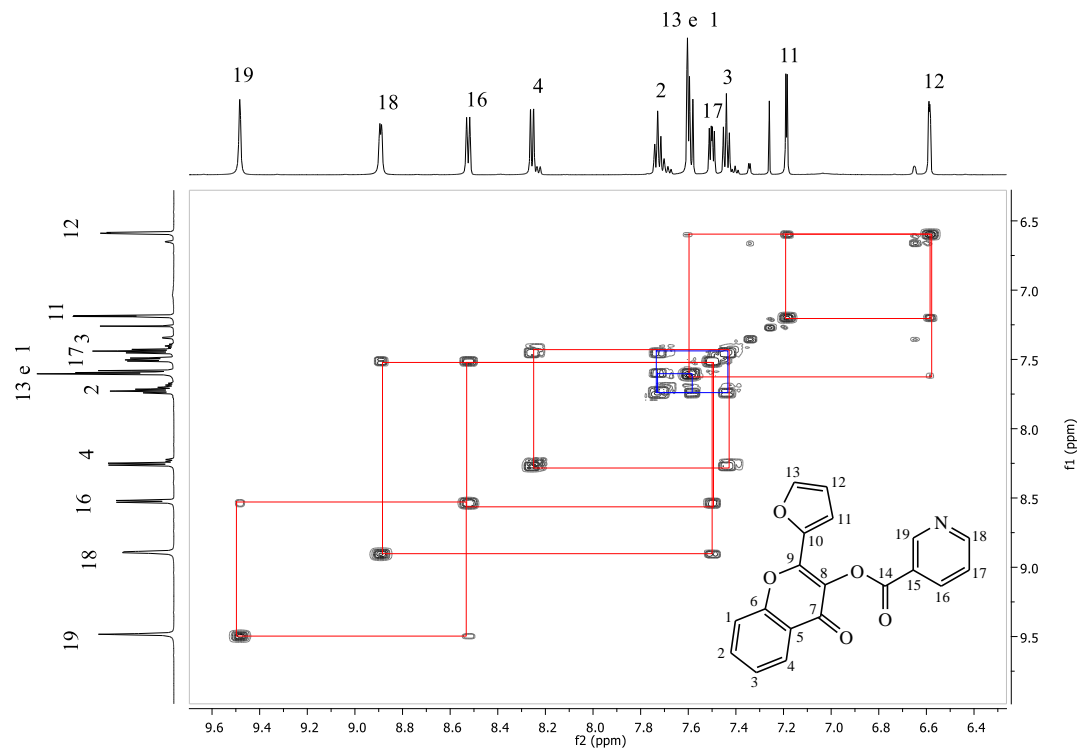
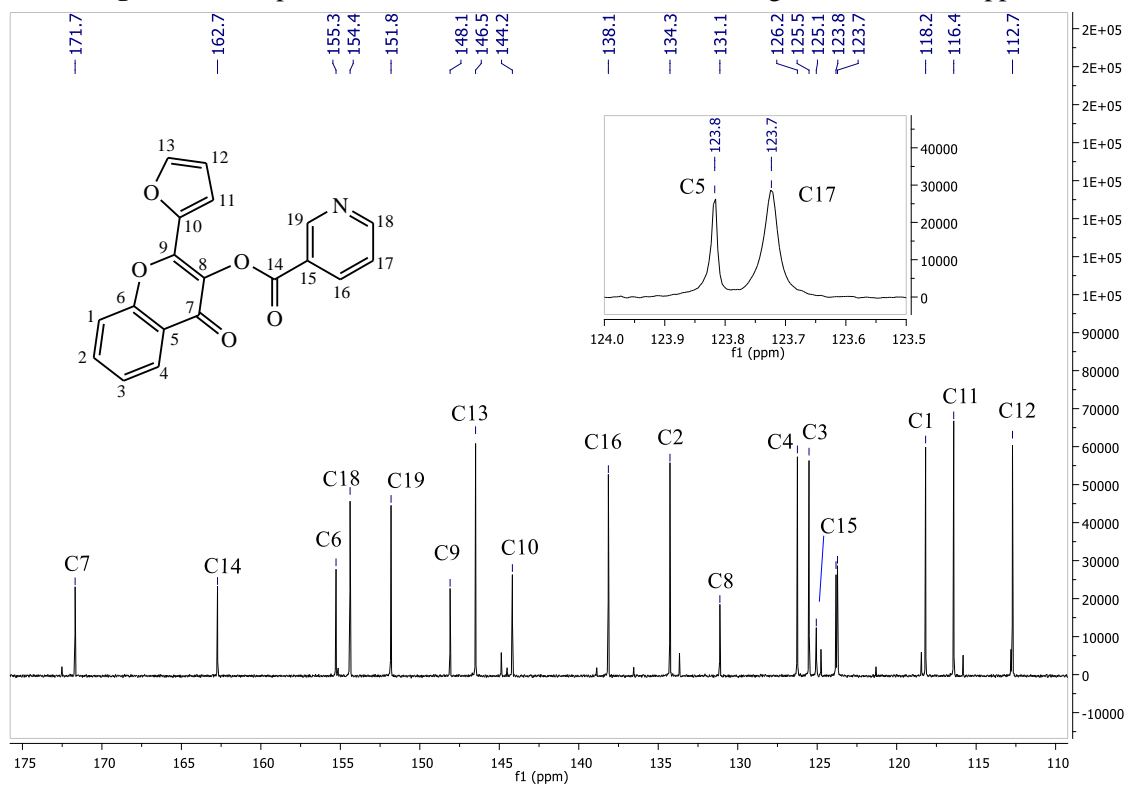


Figura 27 — Espectro de RMN de ¹³C da N-3EC-F, na região de 110 a 175 ppm.



A **Figura 28** mostra o espectro HSQC da **N-3EC-F**. Como esperado, observa-se a existência de 11 carbonos ligados a hidrogênios. A **Figura 29** ilustra o espectro HMBC da **N-3EC-F**. Todas as atribuições do HMBC estão elencadas na Tabela 4.

Figura 28 — Espectro HSQC da **N-3EC-F**, na região de 6,4 a 9,8 ppm.

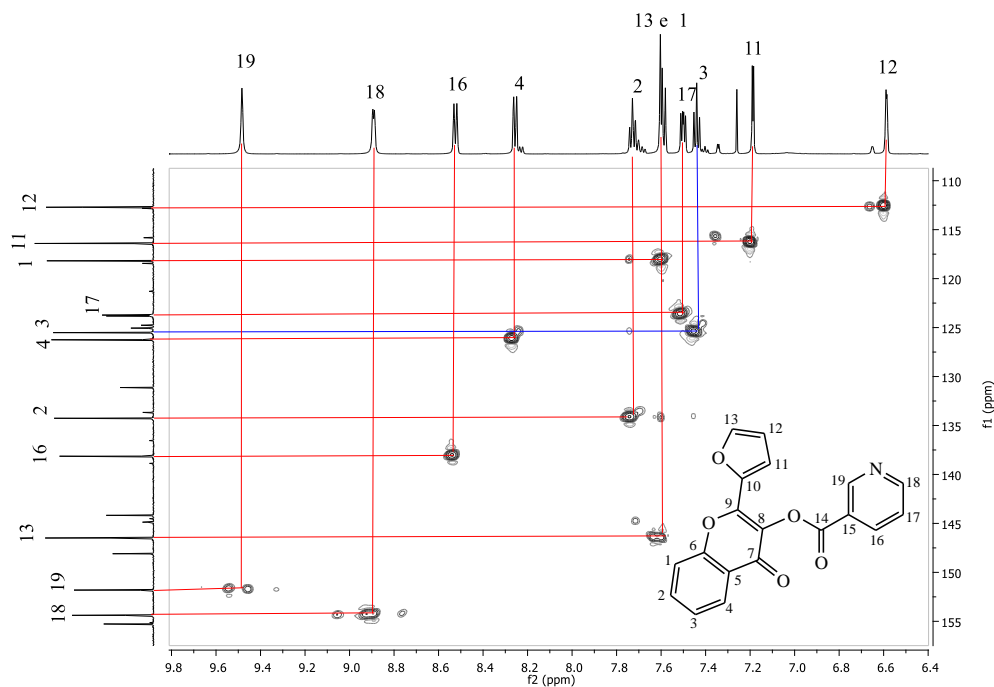


Figura 29 — Espectro HMBC da **N-3EC-F**, na região de 6,4 a 9,6 ppm.

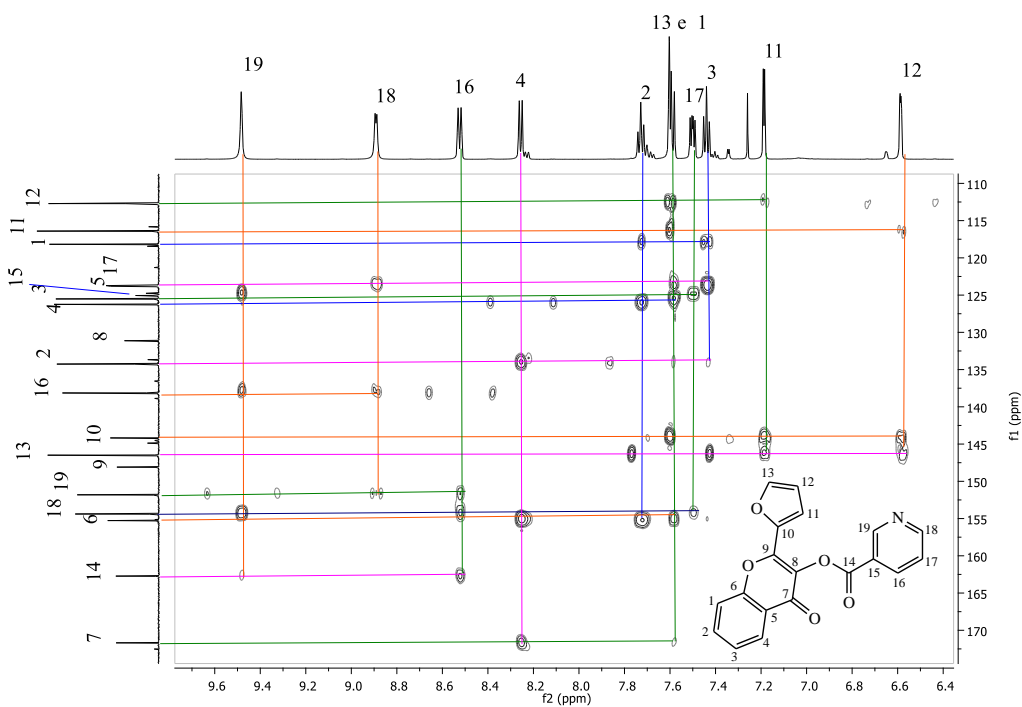


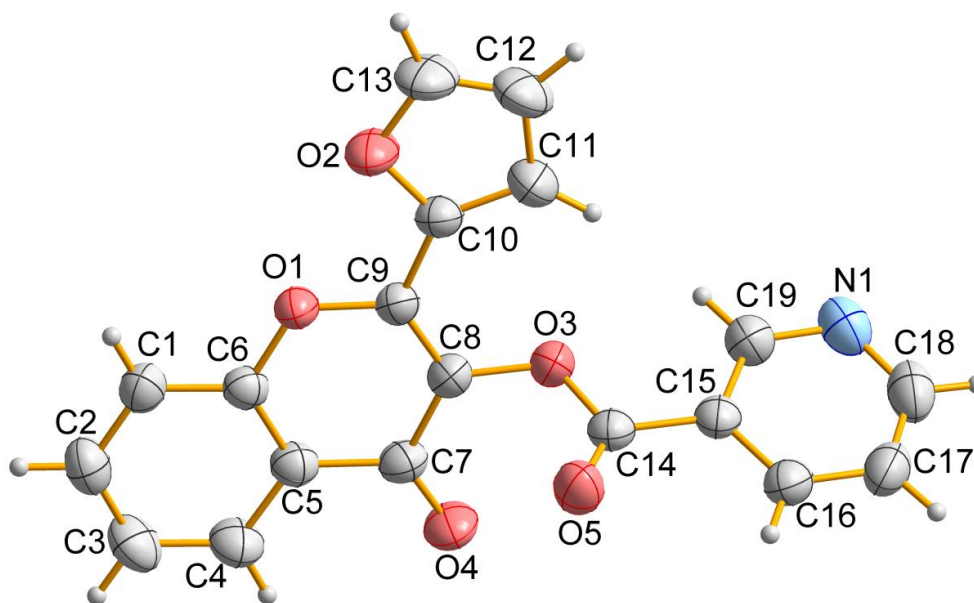
Tabela 4 – Acoplamentos observados no espectro HMBC da **N-3EC-F**.

	2 ligações	3 ligações	4 ligações
C1	H2	H3	—
C2	H3 e H1	H4	—
C3	—	H1	—
C4	H2		H1
C5	H4	—	H2
C6	H1	H4	H3
C7	—	H4	H1
C8	—	—	—
C9	—	—	—
C10	H11	H12 e H13	—
C11	H12	H13	—
C12	H13 e H11	—	—
C13	H12	H11	—
C14	—	H16 e H19	—
C15	H19	H17	—
C16	—	H19 e H18	—
C17	H18	—	—
C18	H17	H19 e H16	—
C19	—	H16 e H18	—

5.1.2.4. Difractometria de raios X em monocristal

Cristais do ligante **N-3EC-F** foram obtidos a partir da solubilização do pó em uma mistura 1:1 de acetato de etila e hexano, e evaporação lenta do solvente. A estrutura cristalina do composto se encontra representada na **Figura 30**. Em relação aos comprimentos e ângulos de ligação, ao comparar as estruturas de **3HC-F** (cristalizadas no decorrer desse trabalho) com a **N-3EC-F**, observa-se um alongamento da ligação O3—C8, justamente onde ocorre a reação com a formação de uma nova ligação entre o oxigênio e o carbono do grupo nicotinoil. Não são encontradas diferenças significativas no restante dos comprimentos e ângulos de ligações, como pode ser observado na Tabela A1 (Anexo A).

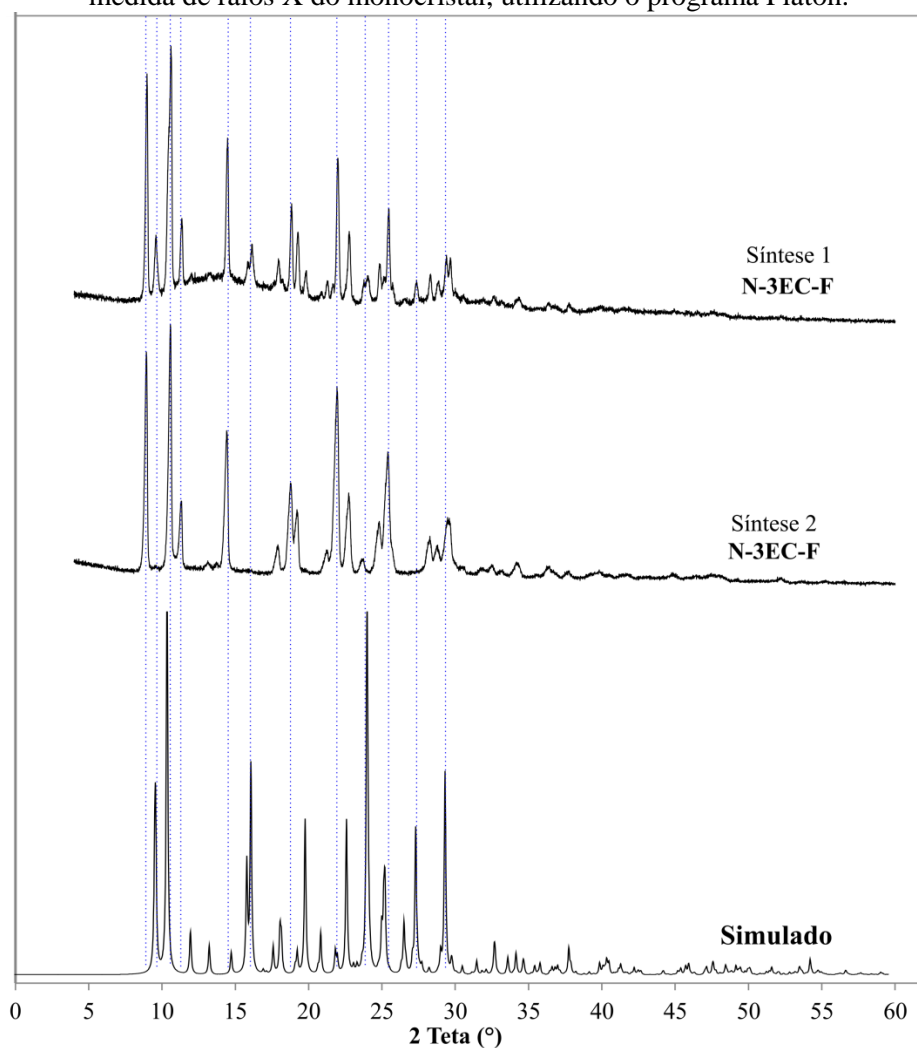
Figura 30 — Representação da estrutura do composto **N-3EC-F**. Os elipsoides térmicos anisotrópicos são mostrados com 50% de probabilidade.



5.1.2.5. Difractometria de raios X em pó

A **Figura 31** mostra os difratogramas de raios X em pó da **N-3EC-F**, obtidos a partir da mesma metodologia sintética. Fica claro que os padrões de difração são bem distintos e, até então, a única explicação plausível é a de possíveis polimorfos. Analisando os difratogramas percebe-se que o produto isolado a partir da **síntese 1** trata-se, aparentemente, de uma mistura entre o polimorfo obtido na **síntese 2** e o que cristaliza em uma mistura de acetato de etila e hexano. O espectro de RMN de ambos os produtos são idênticos, com os mesmos deslocamentos químicos, e uma pequena quantidade de material de partida como impureza. A recristalização de ambos os sólidos em acetato de etila e hexano forma cristais de mesma cela unitária, cujo padrão de difração (simulado) pode ser visualizado na **Figura 31**.

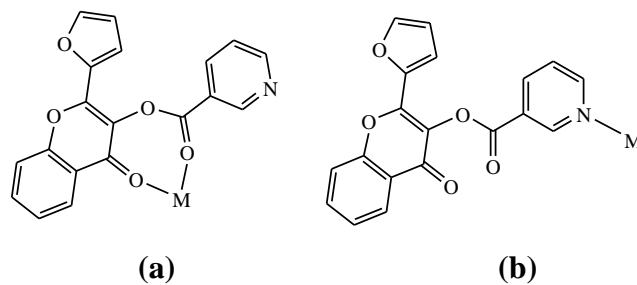
Figura 31 — Difratogramas de raios X em pó da **N-3EC-F**, e simulado a partir dos dados da medida de raios X do monocristal, utilizando o programa Platon.



5.2. Caracterização dos complexos metálicos com N-3EC-F

Levando em consideração todos os átomos doadores de elétrons existentes na molécula de **N-3EC-F**, existem dois modos de coordenação preferíveis. O primeiro, pelos átomos de oxigênio das carbonilas, formando um quelato com o metal, em um anel de sete membros (**Figura 32 (a)**), que não é tão estável quanto anéis de cinco e seis membros. Outro modo de coordenação possível e estável seria pelo átomo de nitrogênio, de forma monodentada (**Figura 32 (b)**). De fato, este modo de coordenação é o existente nos compostos a serem discutidos a seguir.

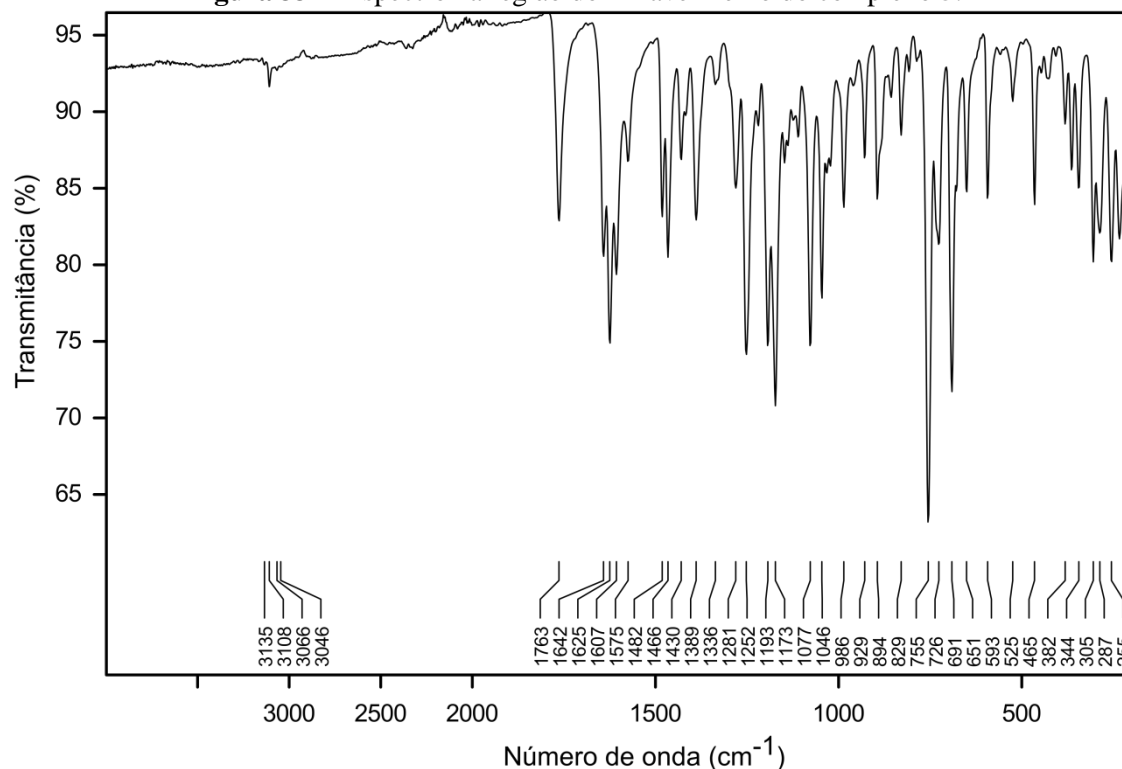
Figura 32 — Modos de coordenação da **N-3EC-F**, pelos (a) oxigênios carbonílicos e (b) pelo átomo de nitrogênio.



5.2.1. Complexos de reações com MCl_2

5.2.1.1. Espectroscopia na região do infravermelho

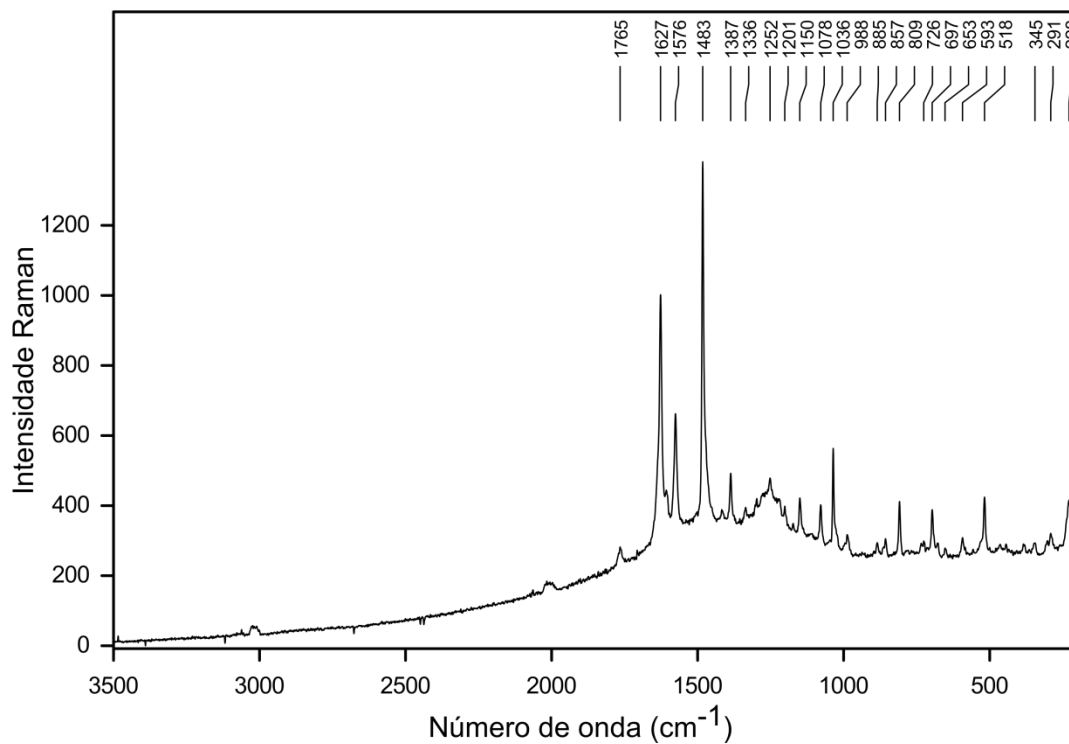
Os compostos **1–5** estão aqui representados pelo espectro na região do infravermelho do complexo **5** (**Figura 33**), de modo que os demais se encontram no Anexo B (**Figuras B1–B4**). Os espectros mostram que a banda de estiramento da carbonila do éster desloca para um número de onda maior, quando comparado ao ligante livre, de 1738 cm^{-1} para $1763\text{--}1765\text{ cm}^{-1}$, o que já é um indicativo de que um novo composto foi formado. Esse tipo de deslocamento, para número de onda maior, e não o contrário, também pode indicar que a complexação não ocorre pelo átomo de oxigênio da carbonila [22,25]. O espectro também mostra um aumento do número de onda da banda atribuída ao $C=N$, de 1589 cm^{-1} para 1625 cm^{-1} . Situação similar tem sido relatada para complexos com piridina. A banda referente ao modo de estiramento da $C=N$ pode ser observada em diferentes regiões do espectro, também em 1017 cm^{-1} , que desloca para $1032\text{--}1046\text{ cm}^{-1}$, nos complexos [55,56]. A Tabela 5 elenca as bandas mais relevantes dos espectros dos compostos **1–5** e suas respectivas atribuições.

Figura 33 — Espectro na região do infravermelho do complexo **5**.**Tabela 5** — Principais bandas observadas no espectro vibracional no infravermelho para os compostos **1–5** (valores dados em cm^{-1}).

Nº.	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=O})_{\text{éster}}$	$\nu(\text{C=O})_{\text{crom}}$	$\nu(\text{C=N}) + \nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{C=N})$	$\delta(\text{C-C})_{\text{crom}}$	$\delta(\text{C-H})_{\text{py}}$
N-3EC-F	3130–3030	1738	1619	1589, 1573	1389	1017	762,701	733
1	3137–3040	1765	1625	1625, 1575	1391	1040, 1032	755, 695	733, 723
2	3138–3047	1764	1625	1625, 1575	1390	1040, 1032	754, 694	733, 723
3	3138–3045	1764	1624	1624, 1575	1390	1041, 1033	754, 693	733, 724
4	3134–3042	1763	1625	1625, 1575	1389	1043	754, 693	733, 725
5	3135–3046	1763	1625	1625, 1575	1389	1046	755,691	726

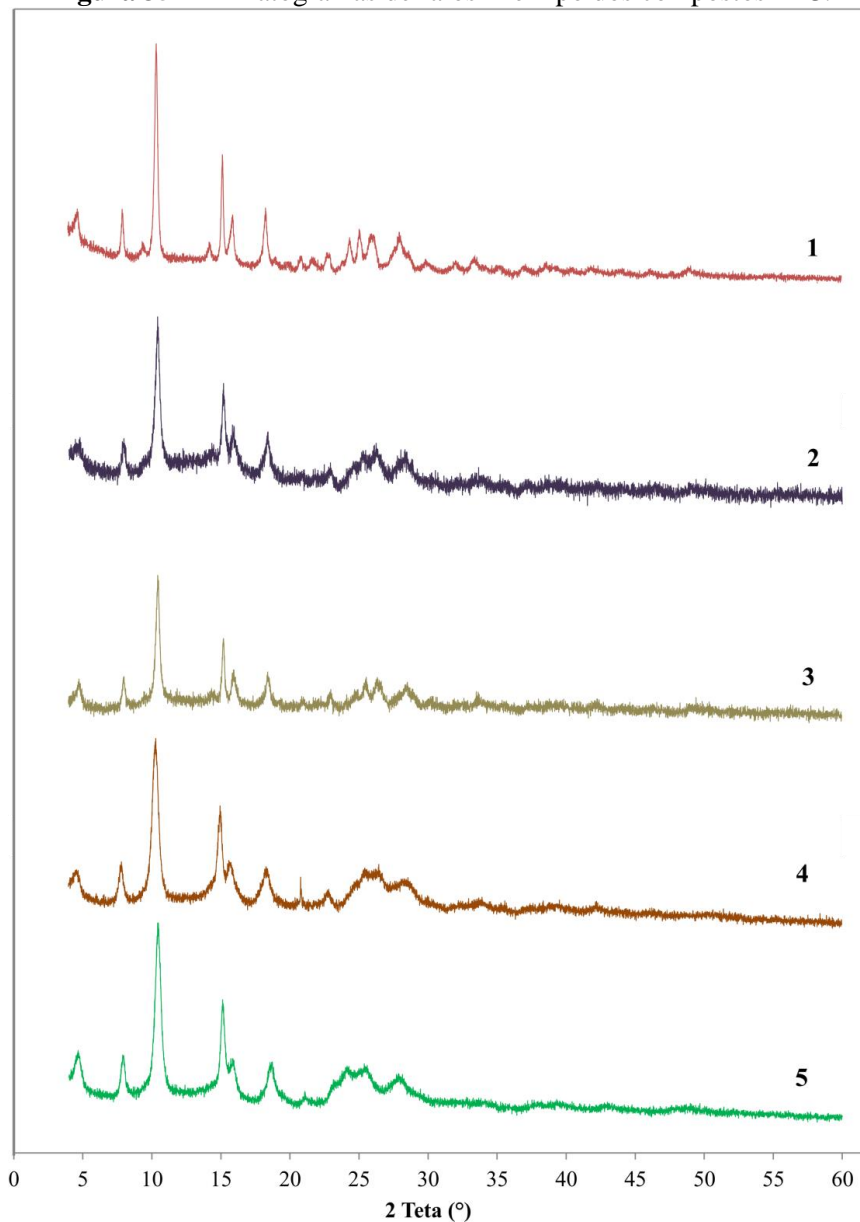
5.2.1.2. Espectroscopia Raman

O composto **5** foi caracterizado por espectroscopia Raman. Assim como ocorre para a análise na região do infravermelho, sugere-se que na espectroscopia Raman, a análise de um espectro represente os demais (**1–4**). No espectro (**Figura 34**) é possível observar, especialmente, as vibrações de estiramento Cu–N e Cu–Cl em 518 cm^{-1} e 228 cm^{-1} , respectivamente, o que também indica a coordenação pelo átomo de nitrogênio e o cloro coordenado, fazendo o balanço de cargas e completando a esfera de coordenação [57,58].

Figura 34 – Espectro Raman do composto **5**.

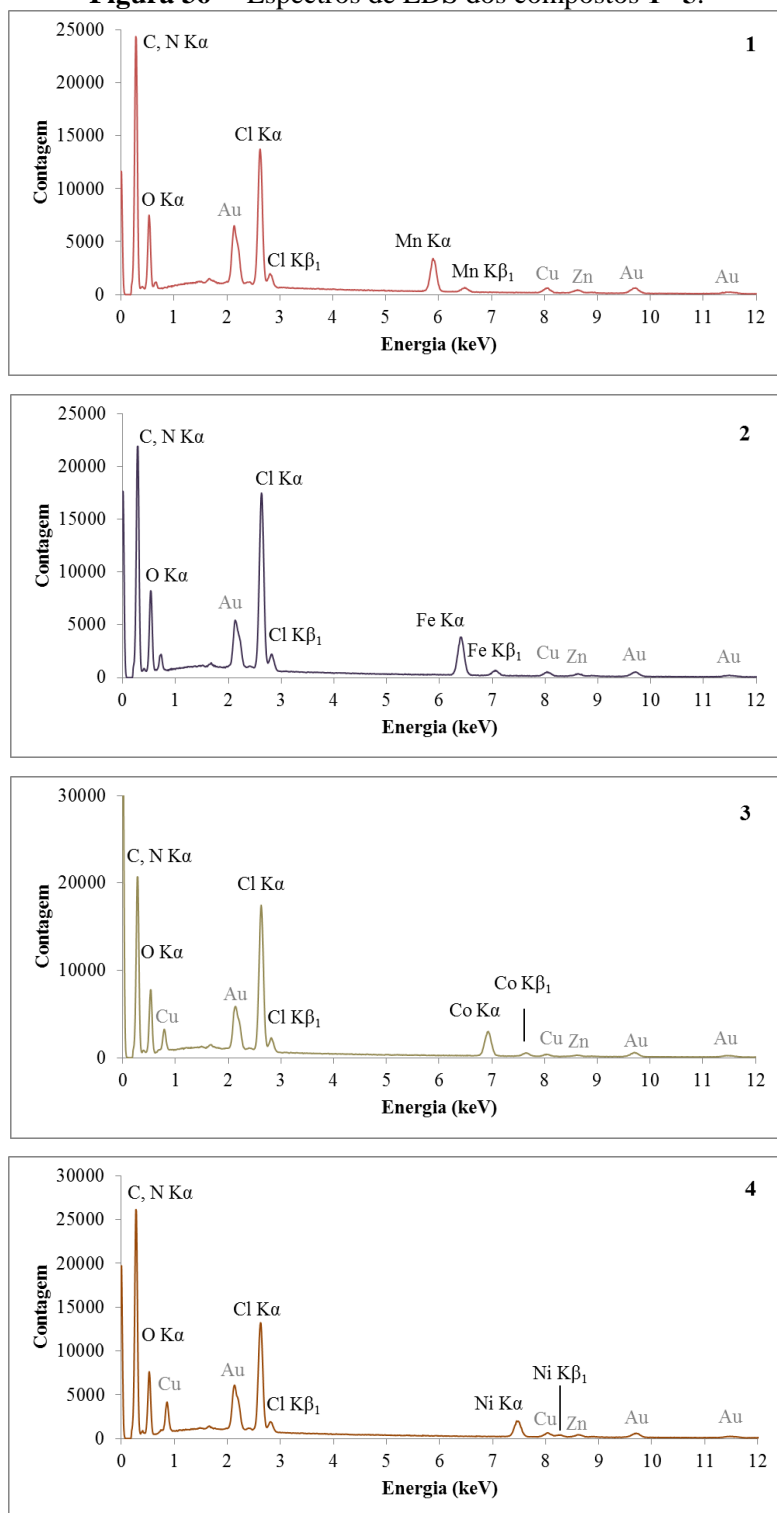
5.2.1.3. Difração de raios X em pó

Os difratogramas de raios X em pó dos compostos **1–5**, que se mostraram microcristalinos, são apresentados na **Figura 35**. É possível perceber a semelhança entre os padrões de difração, uma indicação de que as estruturas são, provavelmente, isoestruturais. Observa-se que estes difratogramas diferem dos difratogramas do ligante, apresentados anteriormente na **Figura 30**.

Figura 35 — Difratogramas de raios X em pó dos compostos 1—5.

5.2.1.4. Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS)

A análise de EDS foi realizada com o intuito de confirmar a composição química dos novos compostos de coordenação, e os resultados podem ser observados na **Figura 36**. Como esperado, cloreto está presente nos complexos, para fechar o balanço de carga. A presença de Zn e de Cu, quando o composto não é de Cu, são referentes ao suporte de encaixe do pino e ao pino, respectivamente. A Tabela 6 elenca os resultados quantitativos da análise, os valores de C e N não foram mostrados considerando a fita de carbono utilizada na análise e o fato do pico de N ficar muito próximo ao do C, fatores que acarretam erros.

Figura 36 — Espectros de EDS dos compostos 1–5.

Continuação da Figura 36

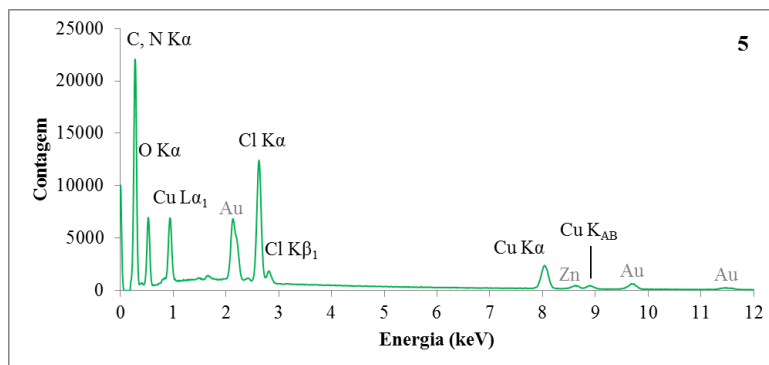


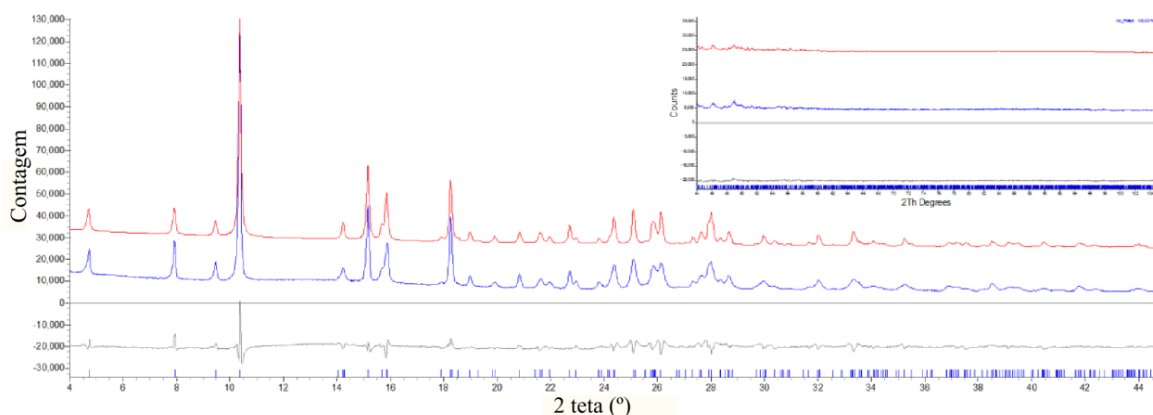
Tabela 6 — Percentual atômico obtido para os compostos **1–5**, na análise de EDS.

Nº.	O	Cl	M
1	19,44	1,98	1,18
2	20,65	3,34	2,09
3	20,69	3,30	1,96
4	18,61	2,08	1,11
5	18,44	2,38	1,95

5.2.1.5. Estrutura calculada para o composto **1** e proposta para os demais

Os compostos com cloreto só foram obtidos como pó microcristalino. Devido às dificuldades de cristalização para obtenção de cristais adequados à análise de difração de raios X em monocristal, o composto de Mn^{II} , mais microcristalino, teve sua estrutura calculada a partir do difratograma de raios X em pó, pelo método de Rietveld. O gráfico de refinamento final de Rietveld para o complexo **1** é mostrado na **Figura 37**. Os difratogramas das medidas realizadas de 4 a 105° em 2θ , para os compostos **1–5** se encontram no Anexo C.

Figura 37 — Gráfico de refinamento de Rietveld final para o complexo **1**, com gráfico de diferença e marcadores de pico na parte inferior. A região de alto ângulo (4 a 105° em 2θ) é mostrada como inserção.



A estrutura do composto **1** (**Figura 38**) é octaédrica, polimérica, com dois ligantes **N-3EC-F** coordenados pelo nitrogênio a uma distância Mn—N de 2,32 Å, e dois cloretos que fazem ponte com o metal da molécula vizinha, formando uma cadeia $[\text{MnCl}_2]_n$ com distâncias Mn—Cl distintas, de 2,53 e 2,63 Å, como já foi relatado para o complexo $[\text{MnCl}_2(3\text{-CNpy})_2]_n$, que tem estrutura semelhante à de **1** [24]. A Tabela 7 elenca os comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o ligante e o composto **1**.

Com base nas caracterizações realizadas, sugere-se que todos os compostos obtidos das reações com os sais na forma de cloreto sejam isoestruturais, mas não idênticos, uma vez que são observadas pequenas diferenças nos difratogramas.

Figura 38 — Representação da (a) unidade assimétrica e (b) estrutura polimérica do composto **1**. Operadores de simetria: ‘ -x, y, 1,5-z; ‘ ’ -1+x, 1-y, 0,5+z; ‘ ’’ 1-x, y, 1,5-z. Átomos de hidrogênio foram omitidos para fins de clareza.

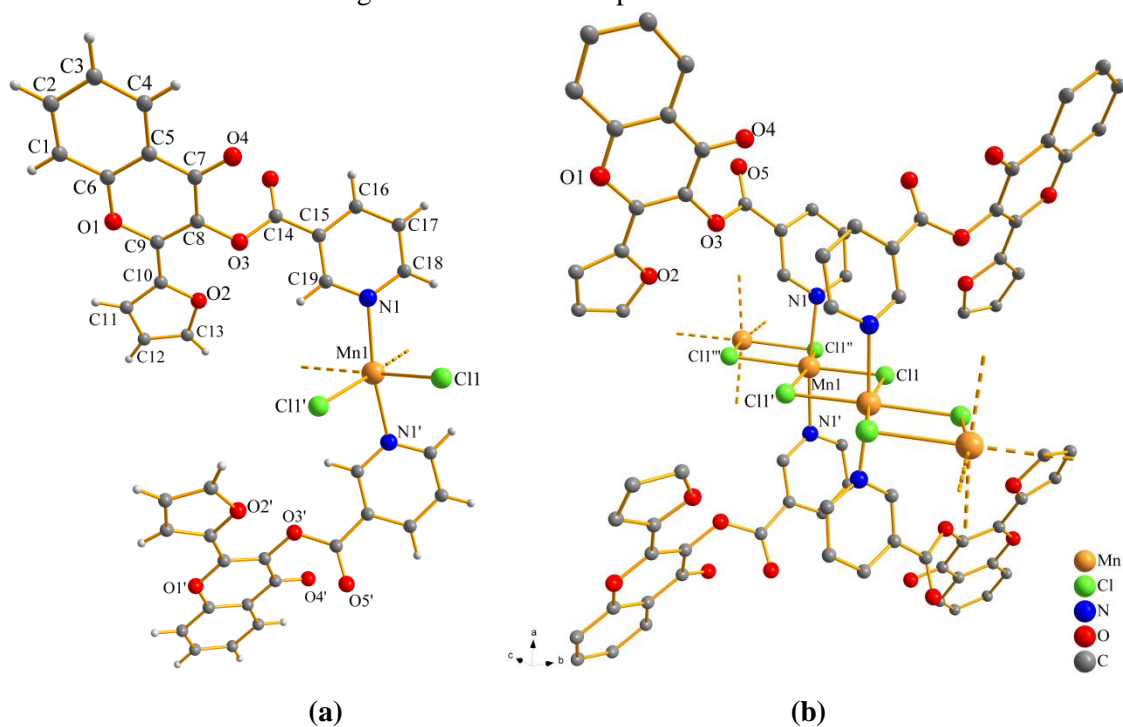


Tabela 7 — Comprimentos e ângulos de ligação, em Å, da **N-3EC-F** e do complexo **1**.*

Ligação	$[\text{Mn}(\text{N-3EC-F})_2\text{Cl}_2]_n$	N-3EC-F
Mn(1)—N(1)	2,32	—
Mn(1)—Cl(1)	2,53	—
Mn(1)—Cl(1)'	2,63	—
O(4)—C(7)	1,20	1,2286(13)
C(7)—C(8)	1,38	1,4462(15)
C(7)—C(5)	1,38	1,4646(16)
N(1)—C(18)	1,34	1,3313(19)
N(1)—C(19)	1,34	1,3342(16)
O(4)—C(7)—C(8)	120	122,72(11)
N(1)—Mn(1)—Cl(1)	86,1	—
N(1)—Mn(1)—Cl(1)'	96,1	—
N(1)—Mn(1)—N(1)'	172	—
C(18)—N(1)—C(19)	122	116,40(12)

* A estrutura de **1** está sendo otimizada, motivo pelo qual os valores de comprimentos e ângulos são dados com 3 algarismos significativos.
Operador de simetria: ‘ -x, y, 1,5-z.

5.2.1.6. Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

A **Figura 39** mostra o espectro de absorção eletrônica do ligante e dos complexos **1** e **5**. Observa-se que os espectros dos compostos de coordenação não mostram o surgimento de uma banda de transferência de carga metal–ligante, e apresentam o mesmo perfil, não havendo diferenças significativas quando comparados ao espectro do ligante, exceto pela existência da banda em 362 nm, que não é observada para os complexos. Isso pode acontecer devido a uma possível interação entre os elétrons não ligantes do O carbonílico com o íon metálico, em solução. A Tabela 8 elenca as transições eletrônicas observadas para os compostos [54].

Figura 39 — Espectros de absorção da **N-3EC-F** e dos complexos **1–5** em DMF. As curvas para comparativo não necessariamente encontram-se na mesma concentração.

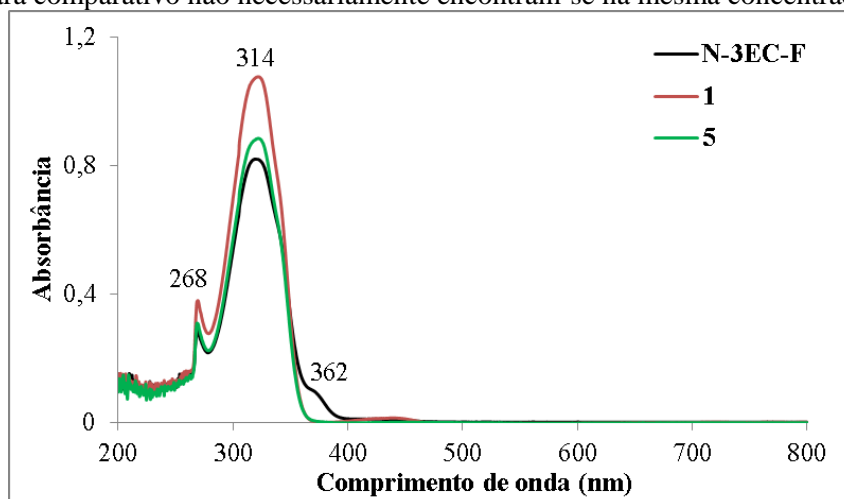


Tabela 8 – Transições eletrônicas da **N-3EC-F** e dos compostos **1–5** em DMF.

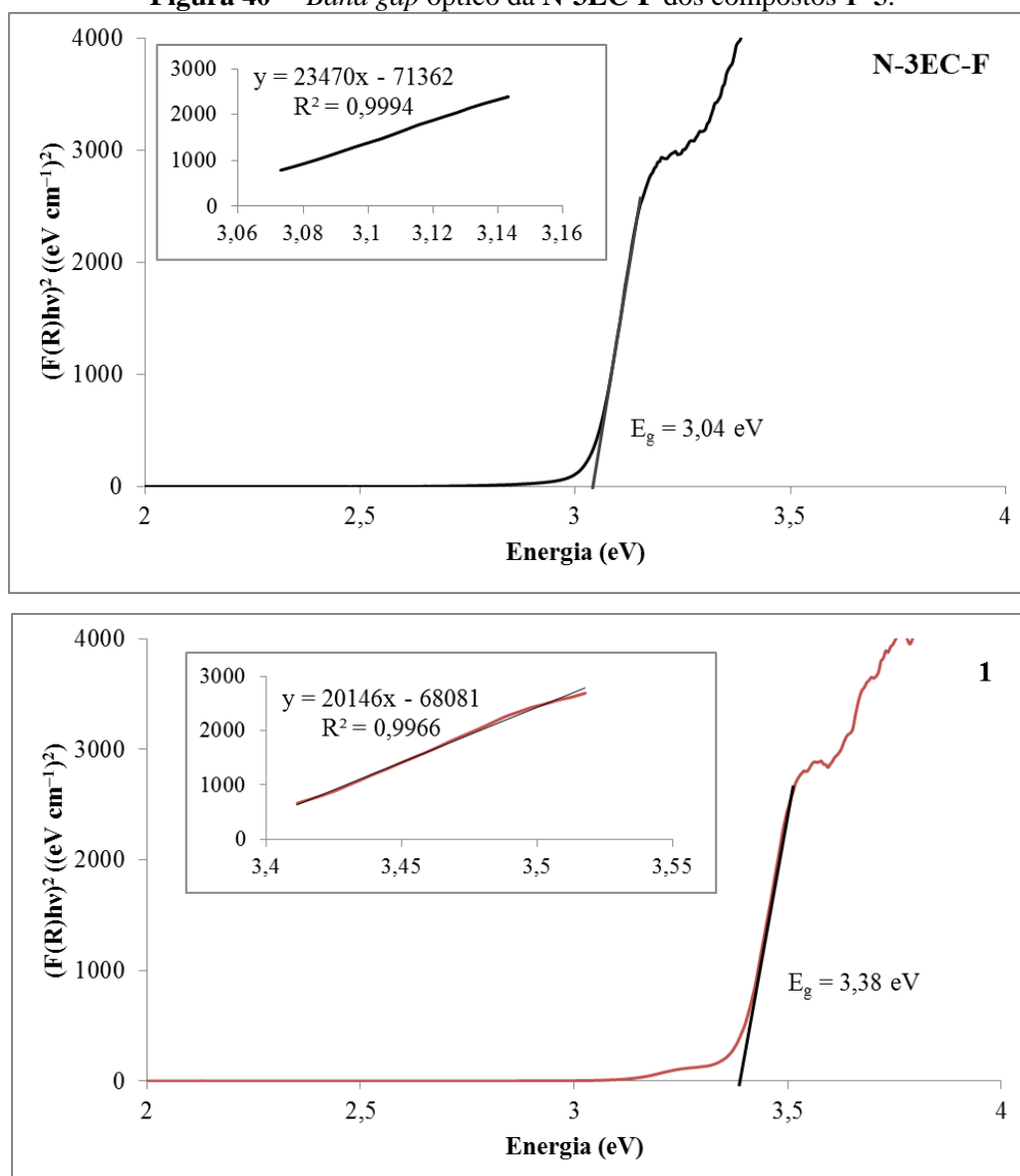
Transições eletrônicas	N-3EC-F	Complexos
Transições do tipo $\pi-\pi^*$	268 nm	268 nm
Excitação dos elétrons π da dupla ligação do anel central (4-pirona).	314 nm	314 nm
Excitação $n-\pi^*$ dos elétrons não ligantes do O carbonílico da porção cromona.	362 nm	—

5.2.1.7. Refletância difusa

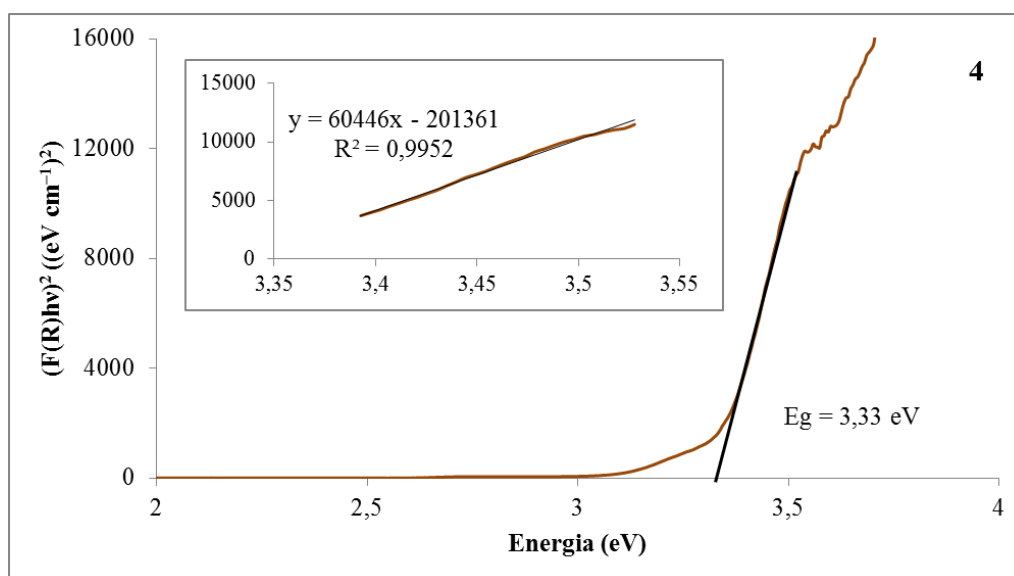
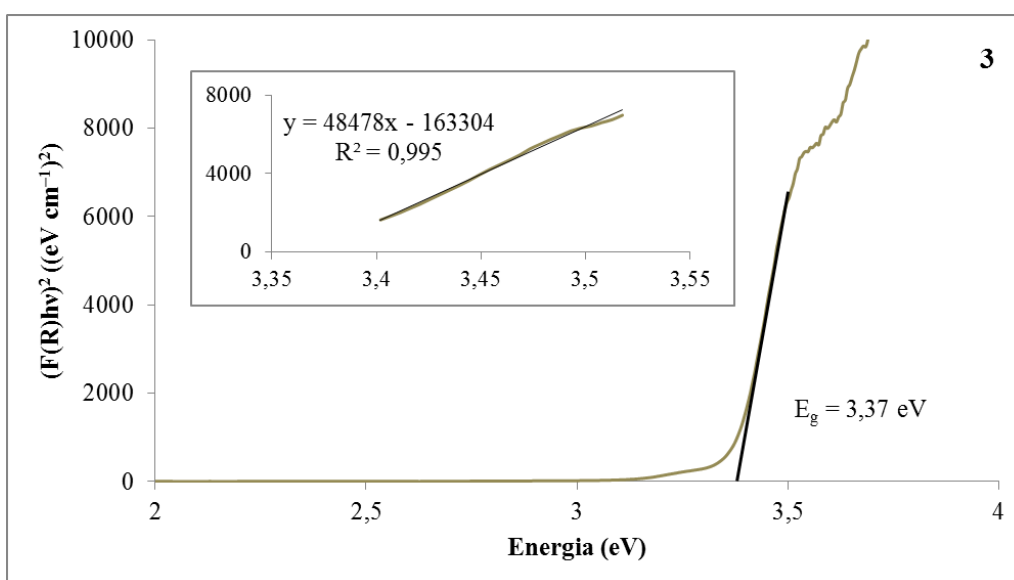
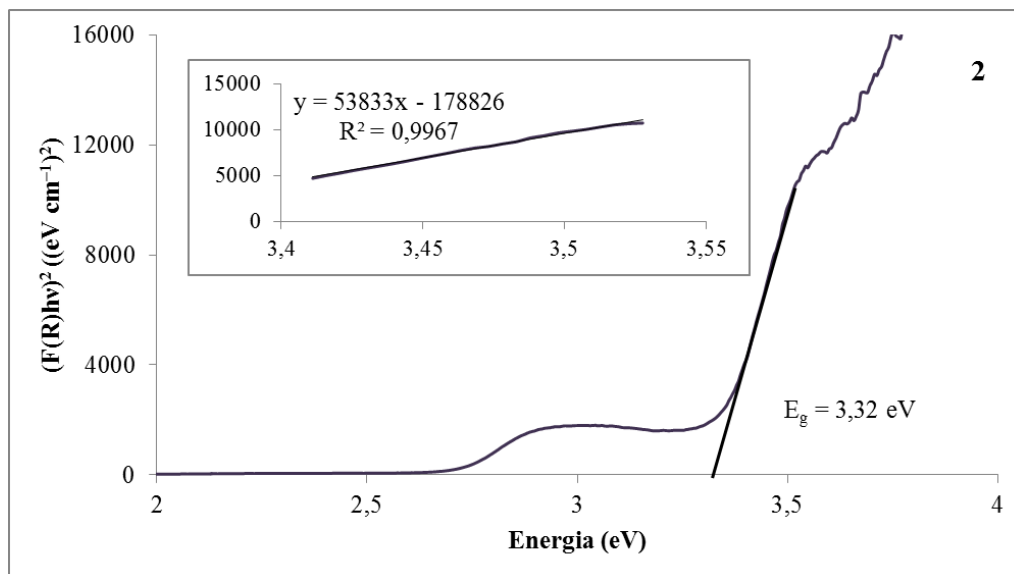
O estudo de refletância difusa da **N-3EC-F** e dos novos compostos de coordenação foi realizado com o intuito de conhecer o *band gap* estimado do material e seu possível potencial de aplicação em fotocatalise. Como já foi visto, para tal aplicação, e considerando a fotocatalise utilizando luz visível, o *band gap* ideal seria de

até 3,0 eV (além de outros critérios). Para todos os compostos, esse valor ficou acima desse patamar, em torno de 3,30 eV. No entanto, não se descarta um estudo de aplicação do material como fotocatalisador ou fotosensibilizador, uma vez que o ligante tem uma porção cromona, que também está presente nas flavonas, compostos naturais, bastante coloridos e emissores de luz. Os espectros de refletância difusa da **N-3EC-F** e dos complexos **1–5** se encontram no Anexo D (**Figura D.1**) e os gráficos de Tauc (*Tauc plots*) são apresentados na **Figura 40**.

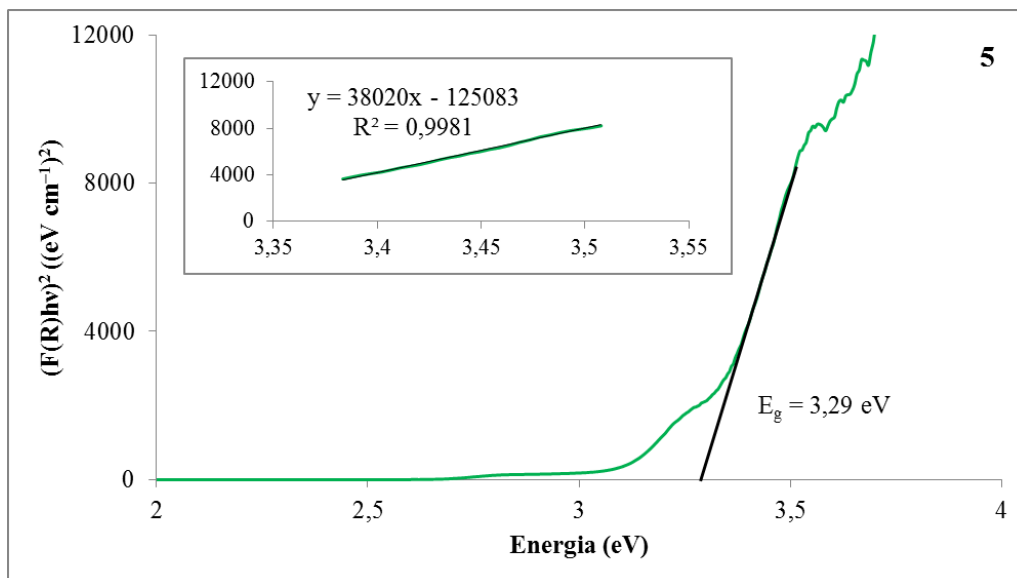
Figura 40 – *Band gap* óptico da **N-3EC-F** dos compostos **1–5**.



Continuação da Figura 40



Continuação da Figura 40



A conversão de refletância em absorbância foi realizada utilizando a função Kubelka-Munk. Os espectros de absorção do ligante e dos complexos estão ilustrados na **Figura 41**. A Tabela 9 elenca as transições eletrônicas observadas para os compostos.

Figura 41 — Espectros de absorção da N-3EC-F e dos complexos 1–5, obtidos a partir do tratamento dos dados de refletância.

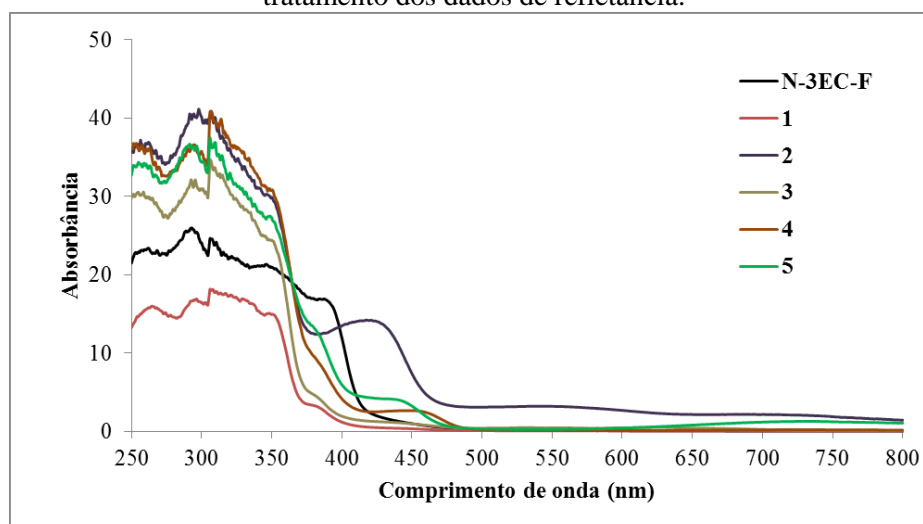
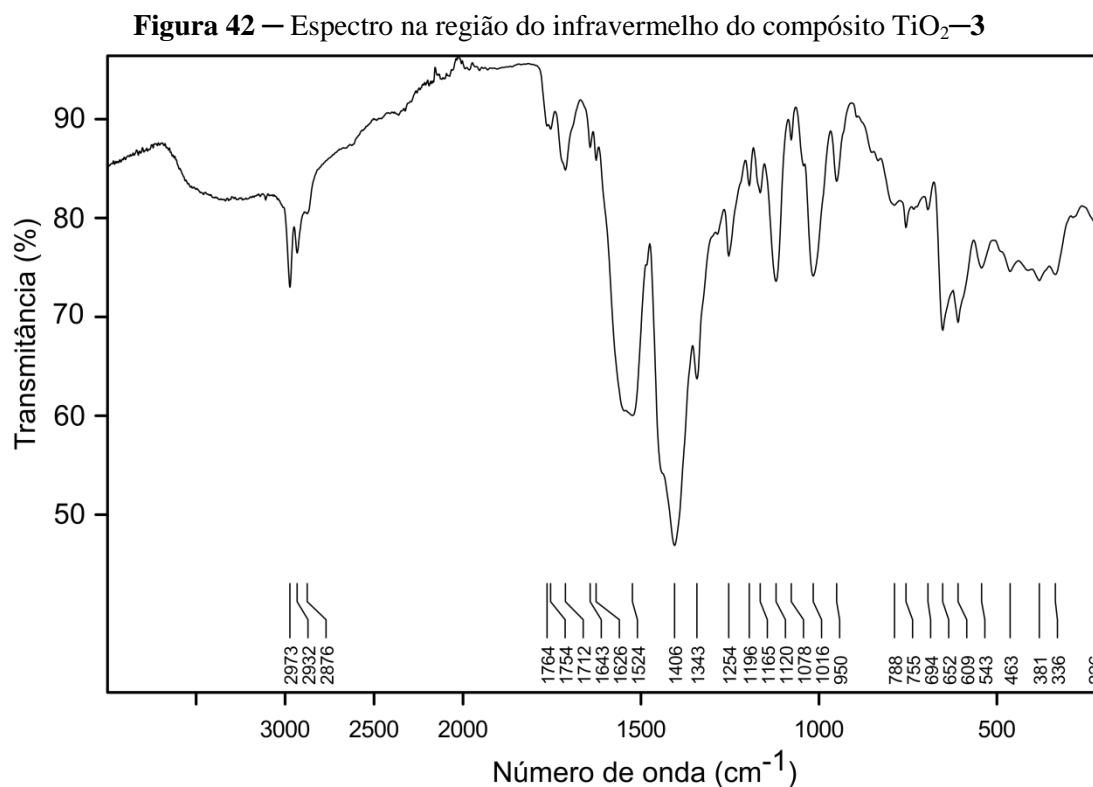


Tabela 9 — Transições eletrônicas da N-3EC-F e dos compostos 1–5.

Transições eletrônicas	N-3EC-F	Complexos
$\pi-\pi^*$	255 nm	250–258 nm
$n-\pi^*$	287 nm	287–291 nm
Transferência de carga metal–ligante	—	417–450 nm

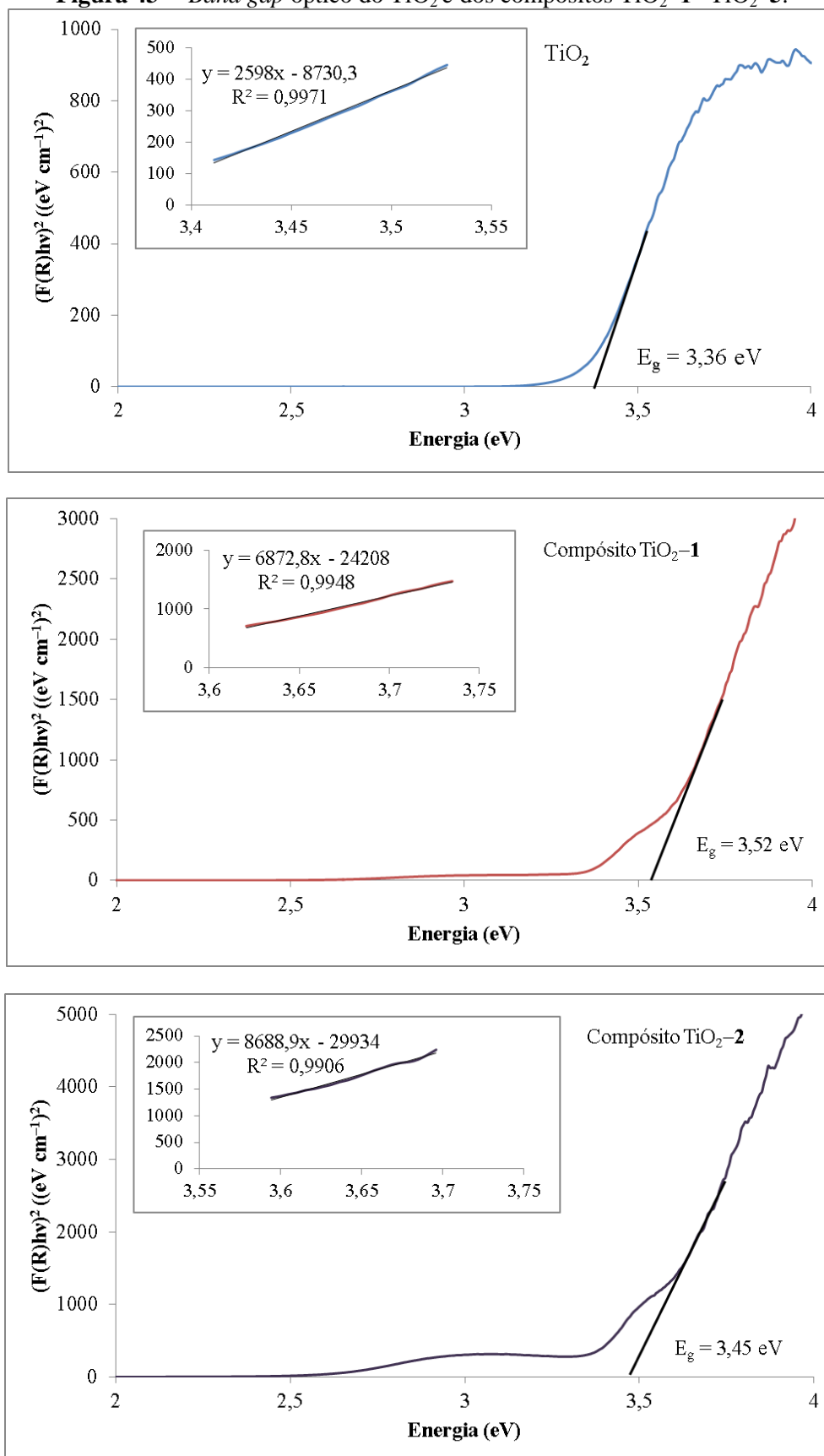
5.2.1.8. Aplicação fotocatalítica dos compósitos preparados com TiO_2 e os complexos 1–5

Os compósitos preparados foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho. O espectro mostrado na **Figura 42** representa os demais, que se encontram no Anexo B (**Figuras B5–B8**). A análise do espectro mostra um perfil distinto do espectro vibracional do complexo, por conta das interações entre o composto e o TiO_2 . Algumas bandas do ligante, como é o caso da banda atribuída à carbonila do éster, estão bem menos intensas. Para alguns casos, as bandas do TiO_2 também podem estar sobrepostas às do composto, uma vez que o TiO_2 está em concentração bem maior que o complexo. As bandas em 609 e 694 cm^{-1} são referentes ao modo de estiramento do TiO_2 [59].

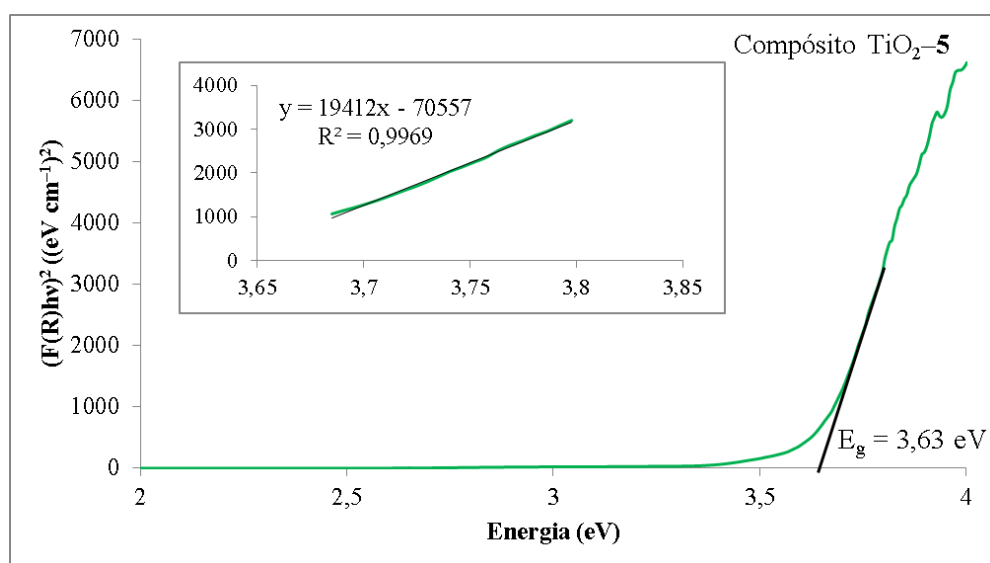
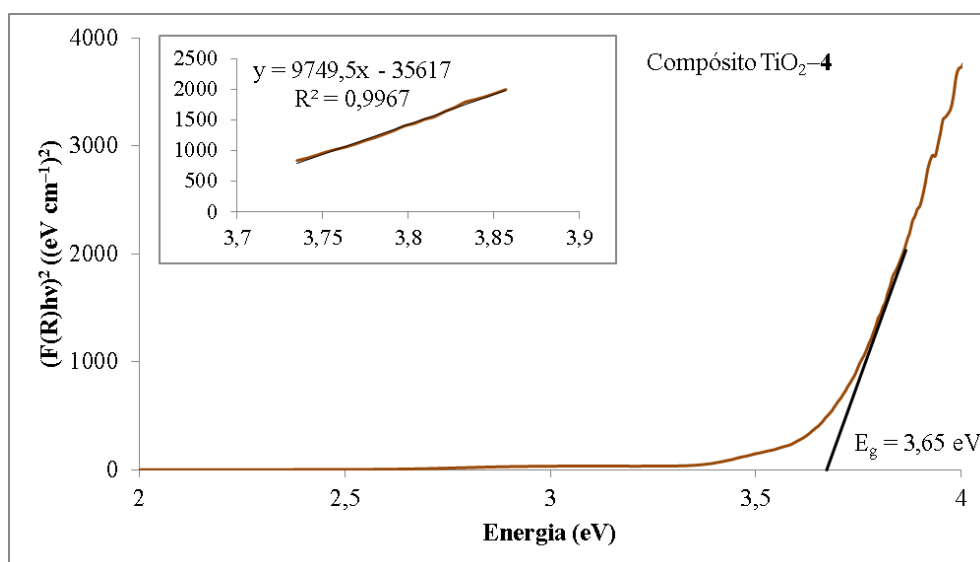
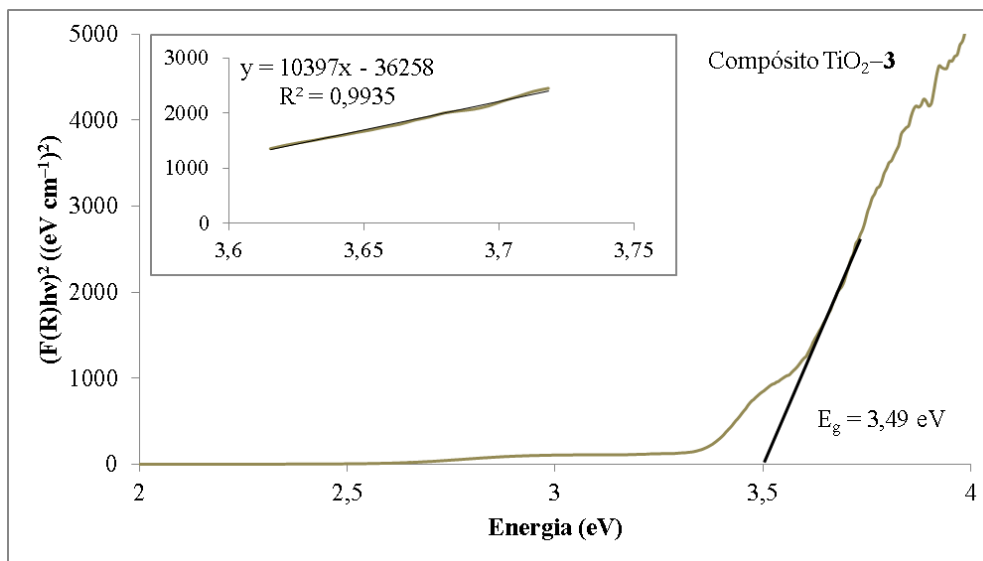


Os compósitos também foram caracterizados por espectroscopia de refletância difusa com o intuito de estimar o valor de *band gap* dos mesmos. Para todos os compósitos, esse valor ficou acima de 3, na faixa de 3,45–3,65 eV, ou seja, os valores de *band gap* nos compósitos são maiores do que os valores encontrados para os complexos e para o TiO_2 puro. Os espectros de refletância difusa do TiO_2 e dos compósitos TiO_2 -1– TiO_2 -5 se encontram no Anexo D (**Figura D.2**) e os gráficos de T_{auc} (*Tauc plots*) são apresentados na **Figura 43**.

Figura 43 — *Band gap* óptico do TiO_2 e dos compósitos TiO_2 -1– TiO_2 -5.

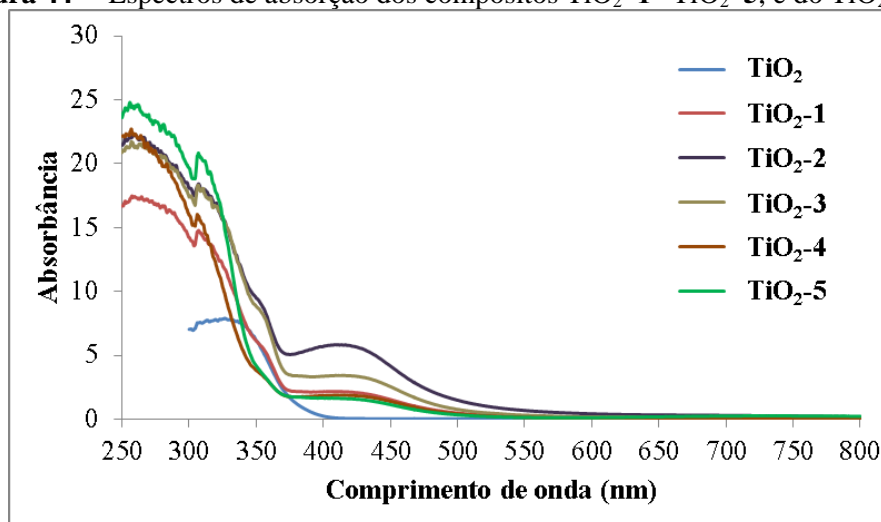


Continuação da Figura 43



A conversão de refletância em absorbância foi realizada utilizando a função Kubelka-Munk. Os espectros de absorção dos compósitos e do TiO_2 estão ilustrados na **Figura 44**. Os espectros mostram que todos os compósitos possuem uma banda de absorção na região do visível, na faixa de 428–440 nm.

Figura 44 — Espectros de absorção dos compósitos TiO_2 -1– TiO_2 -5, e do TiO_2 puro.

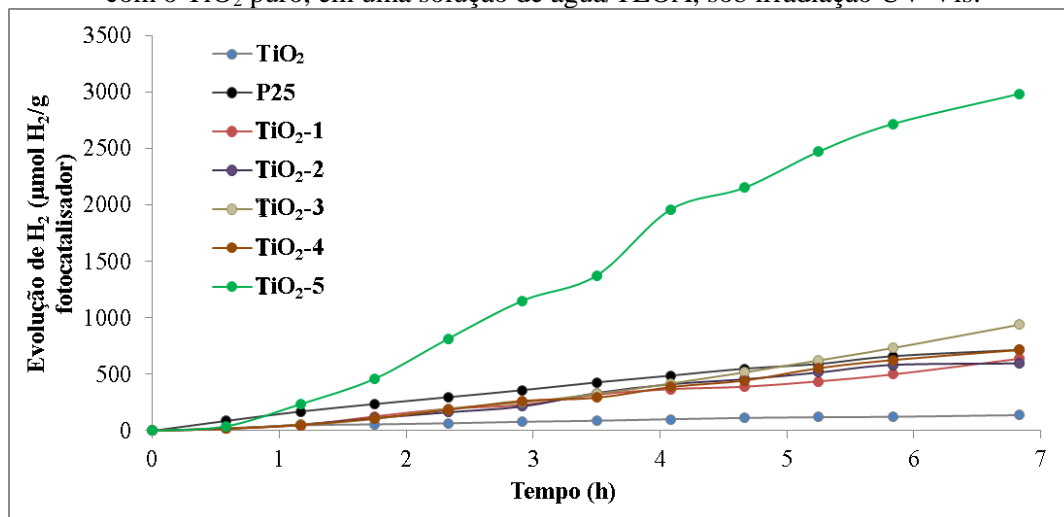


Os novos materiais TiO_2 -1– TiO_2 -5 foram usados como fotocatalisadores para produção de hidrogênio a partir da decomposição da água. Trietanolamina foi utilizada como doador de elétrons sacrificial, que têm a função de auxiliar a geração de H_2 e, assim, melhorar a eficiência na produção de H_2 . A princípio, após a exposição do TiO_2 à radiação ultravioleta visível, um par elétron-buraco é formado no semicondutor, e o doador de elétrons sacrificial pode extinguir o orifício eletrofílico, impedindo a recombinação do par elétron-buraco [60].

Os resultados dos testes fotocatalíticos (**Figura 45**), quando comparados com os obtidos a partir da utilização do TiO_2 puro, mostram que todos os compósitos apresentam potencial promissor para a produção fotocatalítica de hidrogênio. No entanto, percebe-se que a utilização do compósito TiO_2 -5 produziu H_2 em quantidade bem superior que os demais. Isso pode ser atribuído a uma maior eficiência, desse compósito, de separação de cargas foto geradas no sistema fotocatalítico. Considerando que os compostos desse trabalho contém um ligante orgânico derivado de uma 3-hidroxicromona, que são corantes naturais, propõe-se que os complexos atuem como fotossensibilizadores, doando elétrons para o TiO_2 . Nesse caso, a molécula é excitada pela absorção de luz e injeta elétrons na banda de condução do TiO_2 , deixando para trás

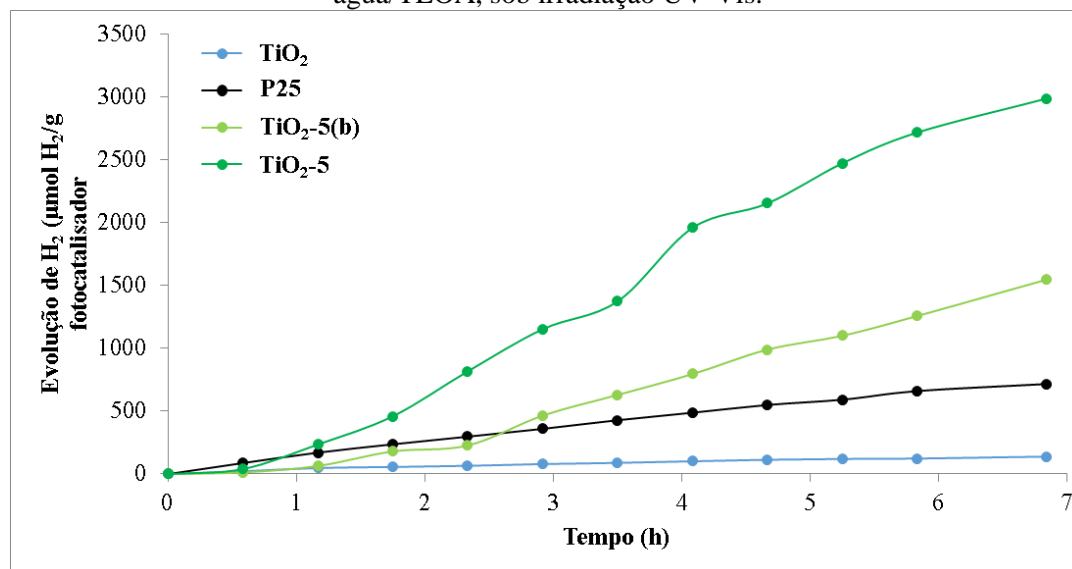
vacâncias fotogeradas no orbital molecular ocupado de maior energia, o que permite a produção de hidrogênio [30,60,61].

Figura 45 — Evolução de hidrogênio usando os compósitos TiO_2 -1– TiO_2 -5, em comparação com o TiO_2 puro, em uma solução de água/TEOA, sob irradiação UV-Vis.



Sabendo que o compósito preparado com o composto **5** apresentou resultados mais promissores nos testes fotocatalíticos, preparou-se um novo compósito, utilizando 0,06 mmol do composto (o dobro da quantidade em relação ao compósito TiO_2 -5). Este novo compósito (denominado de TiO_2 -5(b)) também foi utilizado na produção fotocatalítica de hidrogênio, e o resultado está representado na **Figura 46**. É possível constatar que, ao dobrar a quantidade do composto usado no preparo do compósito, a produção de hidrogênio cai pela metade. Ou seja, resultados cada vez melhores não são obtidos com compósitos contendo quantidades cada vez maiores do composto. Uma explicação para esse resultado é o possível “envenenamento” do fotocatalisador, que é causado por intermediários que adsorvem em sua superfície e ocupam os sítios ativos na superfície do catalisador [62]. Para o caso discutido nesse trabalho, não se pode afirmar, sem mais análises, se há formação de intermediários que adsorvem, ou se esse “envenenamento” já é causado no preparo do compósito ou durante o experimento fotocatalítico. Entretanto, é plausível dizer que com a utilização de uma maior quantidade de composto, maior a probabilidade de se formarem produtos de degradação e a consequente diminuição da quantidade de sítios ativos.

Figura 46 — Evolução de hidrogênio usando o compósito $\text{TiO}_2\text{-5(b)}$, preparado com 0,06 mmol do composto **5**, em comparação com o compósito $\text{TiO}_2\text{-5}$ e o TiO_2 puro, em uma solução de água/TEOA, sob irradiação UV-Vis.



5.2.1.9. Avaliação antimicrobiana

A ação antimicrobiana do ligante **N-3EC-F** e dos complexos **1–5** foi avaliada contra *Mycobacterium abscessus* (responsável por infecções pulmonares), *Mycobacterium massiliense* (responsável por infecções pós-cirúrgicas) e *Mycobacterium fortuitum* (presente na pele, tecidos moles e infecções associadas a catéter). Micobactérias de crescimento rápido podem formar biofilmes, afetando drasticamente os hospedeiros imunocomprometidos, sendo que controlar a progressão da infecção é um desafio devido aos perfis de resistência contra diferentes antibióticos. Esse é o caso observado para o sulfametoxazol, um antimicrobiano bastante utilizado no tratamento de infecções causadas pelos microorganismos testados. No entanto, especialmente a *M. fortuitum* apresenta resistência ao medicamento, fator que se apresenta como um obstáculo no tratamento farmacológico dessas infecções [63,64]. Os valores de concentração inibitória mínima (MIC, do inglês *Minimum Inhibitory Concentration*) do ligante, complexos e do sulfametoxazol para as cepas testadas, estão na Tabela 10.

Tabela 10 — Perfil de susceptibilidade, in vitro, da *Mycobacterium abscessus*, *Mycobacterium massiliense* e *Mycobacterium fortuitum*.

Compostos	Concentração Inibitória Mínima (µg/mL)		
	<i>M. abscessus</i>	<i>M. massiliense</i>	<i>M. fortuitum</i>
N-3EC-F	78,12	78,12	78,12
1	78,12	78,12	78,12
2	2500	2500	2500
3	78,12	78,12	156,25
4	39,06	39,06	78,12
5	39,06	39,06	78,12
MnCl ₂	78,12	78,12	78,12
FeCl ₂	1250	1250	1250
CoCl ₂ ·6H ₂ O	625	625	625
NiCl ₂ ·6H ₂ O	312,5	625	1250
CuCl ₂ ·2H ₂ O	625	625	1250
Sulfametoxazol	8	32	128

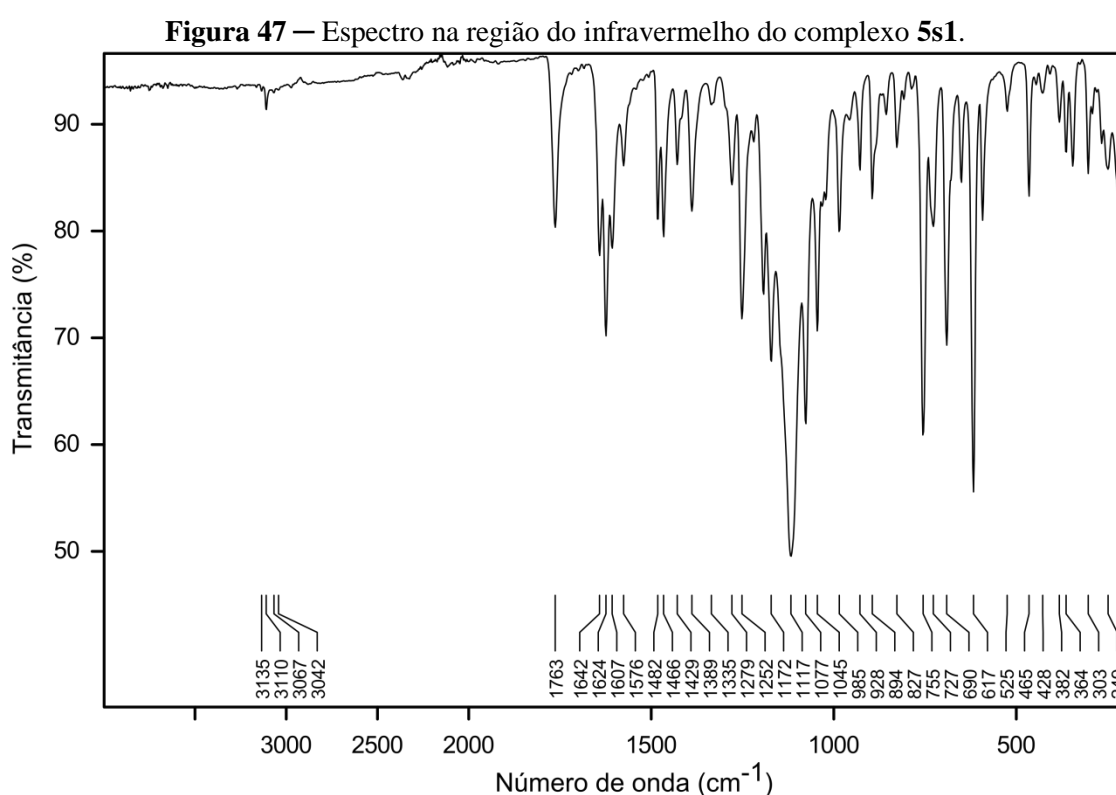
De modo geral, os compostos apresentaram atividade bactericida contra os microorganismos testados e os melhores resultados foram para os complexos **4** e **5**. Quando comparados ao sulfametoxazol, nenhum composto mostrou resultado mais promissor contra a *M. abscessus* e *M. massiliense*, mas, com exceção dos compostos **2** e **3**, todos apresentaram melhores resultados contra a *M. fortuitum*.

5.2.2. Complexos de reações com CuSO₄ e KX (X = Cl, Br, I, SCN)

5.2.2.1. Espectroscopia na região do infravermelho

O espectro na região do infravermelho do complexo obtido da reação com sulfato de cobre e cloreto de potássio (ANEXO B, **Figura B9**) é igual ao do complexo **5**, sugerindo que o produto obtido em ambas as reações é o mesmo. Já os espectros dos compostos obtidos das reações com sulfato de cobre e brometo (ou iodeto) de potássio mostraram claramente a obtenção de compostos novos. O espectro do composto **5s1** (**Figura 47**) representa também o espectro do complexo **5s2**, que se encontra no

ANEXO B (**Figura B10**). Assim como foi discutido para os complexos com cloreto, o espectro mostra um deslocamento do número de onda referente ao modo de estiramento da carbonila do éster, de 1738 para 1763 e 1770 cm^{-1} , da C=C e da C=N, de 1589 para 1625 cm^{-1} , indicando a formação de um novo composto, em que o metal está, possivelmente, coordenando pelo átomo de nitrogênio. A diferença, nesses casos, é a banda referente à vibração de estiramento S=O do sulfato, evidente no espectro, na região de 1117 cm^{-1} . Acredita-se, ainda, que os respectivos haletos fazem parte da esfera de coordenação, uma vez que só houve formação de sólido com a adição dos mesmos, e há presença do halogênio nos espectros de EDS.



Já o espectro na região do infravermelho do composto **5s3** (**Figura 48**) mostra um perfil diferente dos demais, mas ainda é possível constatar o deslocamento da banda da vibração de estiramento da carbonila do éster e da C=N para números de onda maiores, em relação ao ligante livre, além das bandas referentes às vibrações de estiramento S=O do sulfato, em 1108 cm^{-1} , e C≡N do tiocianato, em 2082 cm^{-1} , que sugere uma coordenação pelo enxofre, de forma terminal [65]. A Tabela 11 elenca as bandas mais relevantes para os compostos de coordenação com sulfato e suas respectivas atribuições.

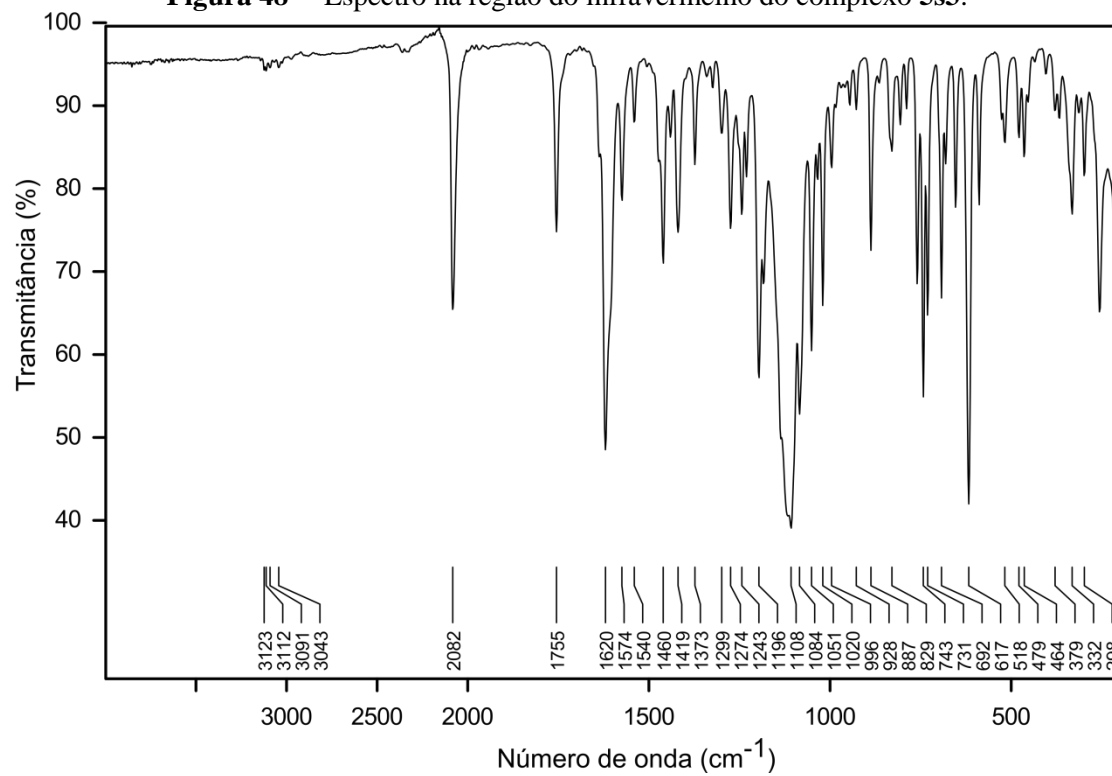
Figura 48 — Espectro na região do infravermelho do complexo **5s3**.

Tabela 11 — Principais bandas observadas no espectro vibracional no infravermelho para os compostos **5s1–5s3** (valores dados em cm^{-1}).

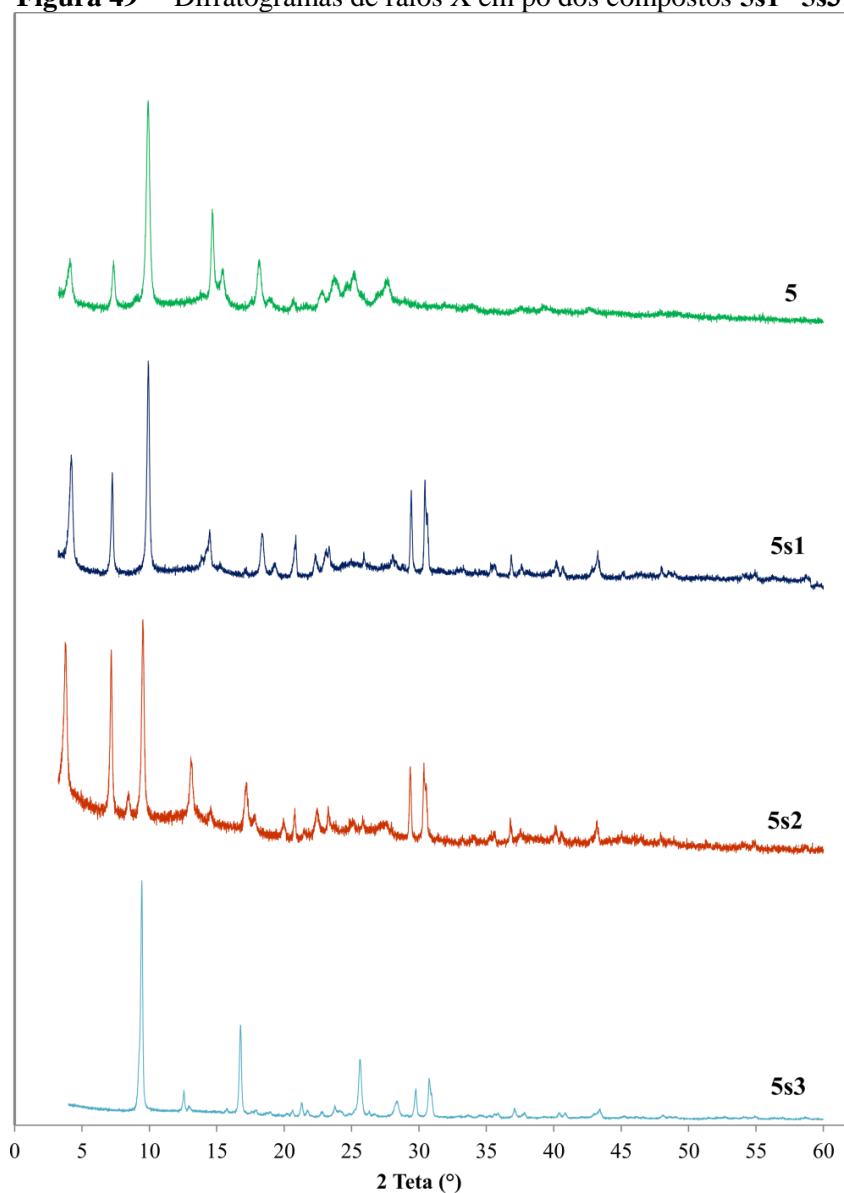
N ^o .	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=O})_{\text{éster}}$	$\nu(\text{C=O})_{\text{crom}}$	$\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{C=N})$	$\delta(\text{C-C})_{\text{crom}}$	$\delta(\text{C-H})_{\text{py}}$	$\nu(\text{SO}_4^{2-})$	$\nu(\text{SCN}^-)$
N-3EC-F	3130–3030	1738	1619	1589, 1573	1389	1017	762,701	733	—	—
5*	3135–3046	1763	1625	1625, 1575	1389	1046	755,691	726	—	—
5	3138–3048	1765	1625	1625, 1575	1390	1046	756, 691	726	—	—
5s1	3135–3042	1763	1624	1624, 1576	1389	1045	755, 690	727	1117	—
5s2	3133–3039	1770	1624	1624, 1576	1390	1039, 1030	751, 694	722, 735	1119	—
5s3	3123–3043	1755	1620	1620, 1574	1373	1051	743, 692	731	1108	2082

* Composto obtido da síntese com CuCl_2 .

5.2.2.2. Difração de raios X em pó

Os difratogramas de raios X dos compostos **5s1**–**5s3** são mostrados na **Figura 49**. É possível perceber a semelhança entre os padrões de difração dos complexos **5s1** e **5s2**, uma indicação de que as estruturas são análogas. No entanto, o padrão de difração do composto **5s3** é bem distinto, o que sugere uma estrutura diferente das demais, ou um empacotamento/arranjo diferenciado no estado sólido. Também é mostrado o difratograma do complexo obtido na síntese com KCl, de modo a mostrar a diferença com os demais.

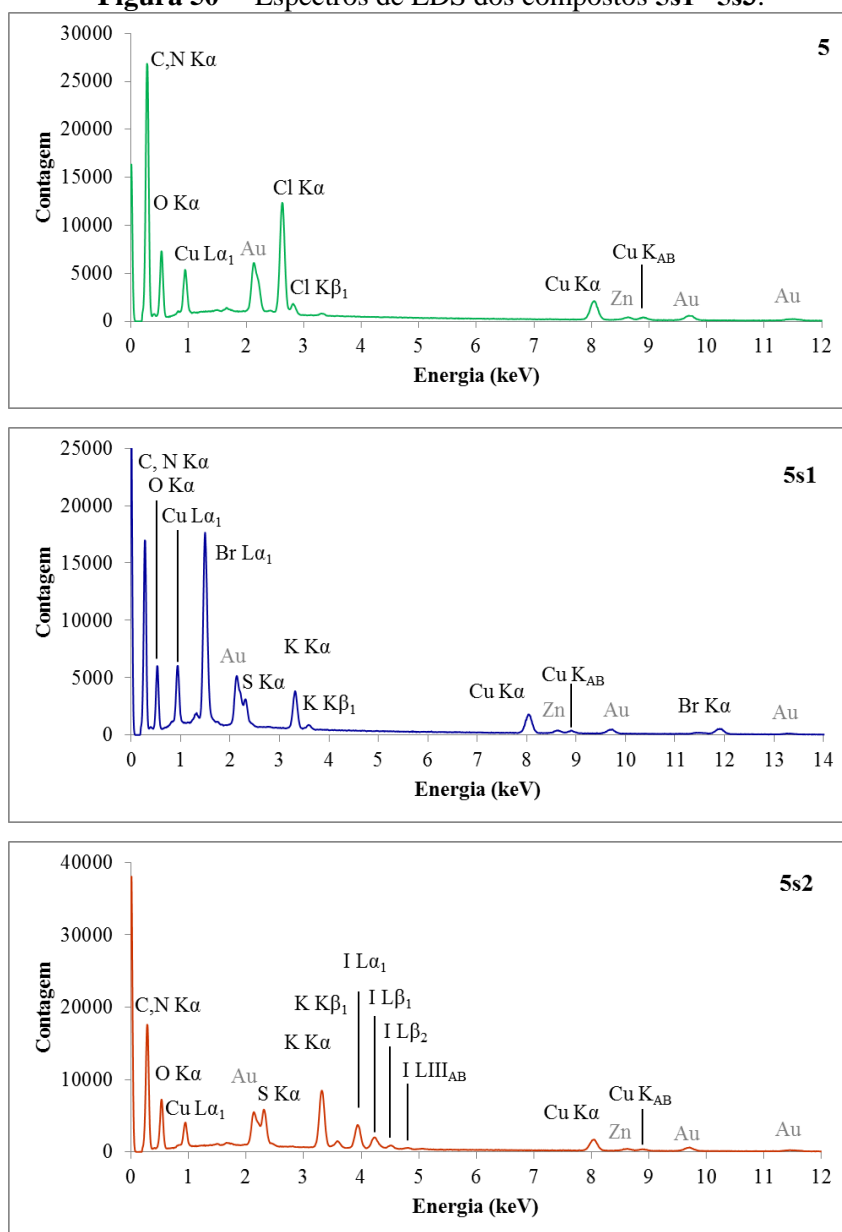
Figura 49 — Difratogramas de raios X em pó dos compostos **5s1**–**5s3**.



5.2.2.3. Espectroscopia de energia dispersiva de raios X

Os espectros da análise de EDS se encontram na **Figura 50**. Os resultados vão ao encontro do que já havia sido observado nos espectros de infravermelho, ao mostrarem a presença de enxofre para todos os compostos. Os haletos, assim como potássio, também fazem parte da composição química dos respectivos complexos. O espectro do composto obtido a partir da síntese com KCl, por sua vez, mostra presença de cloro, mas não de enxofre e potássio, uma confirmação de que se trata do complexo **5**. A presença de Zn é referente ao suporte de encaixe do pino. Apesar de todos os compostos serem de Cu, esse metal também está presente no pino. A Tabela 12 elenca os resultados quantitativos da análise.

Figura 50 — Espectros de EDS dos compostos **5s1–5s3**.



Continuação da Figura 50

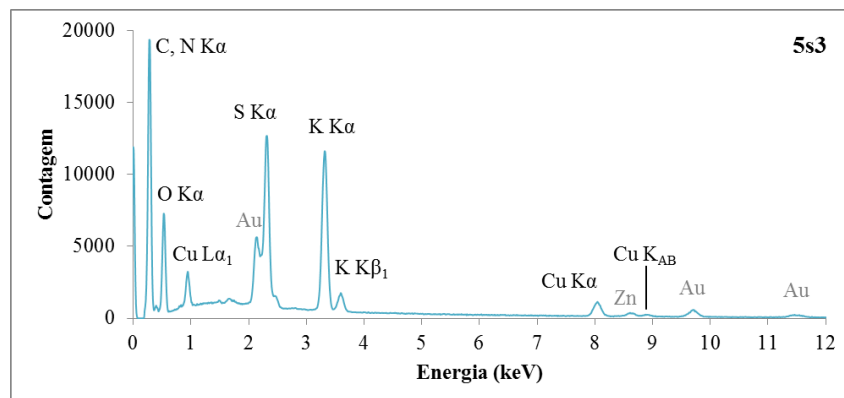


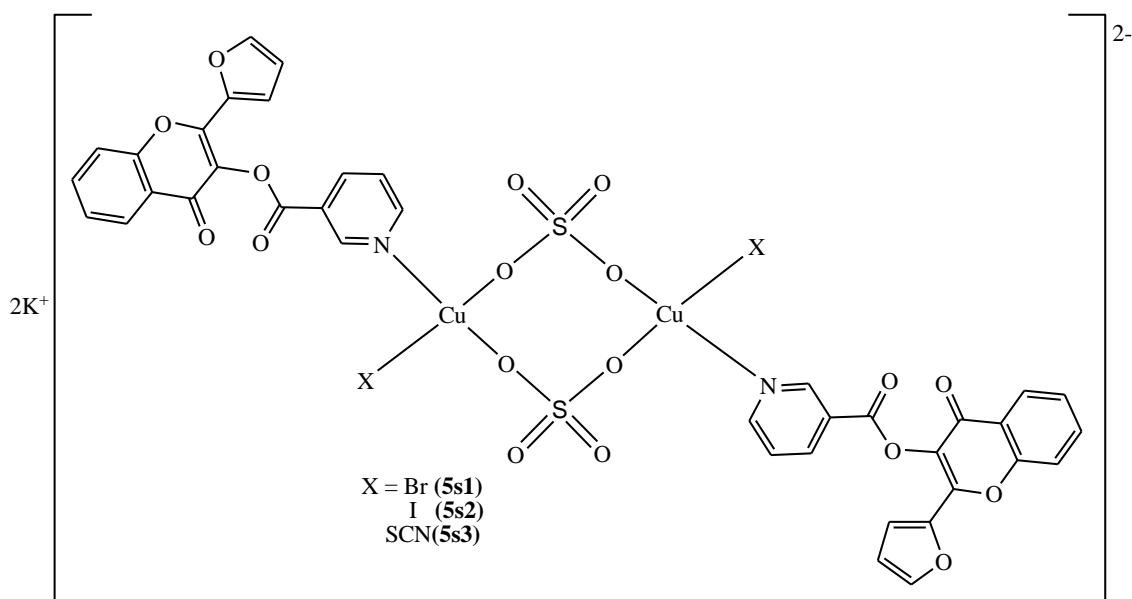
Tabela 12 — Percentual atômico obtido para os compostos **5** e **5s1–5s3** na análise de EDS.

Nº.	O	S	Cl	Br	I	K	Cu
5*	19,44	—	1,98	—	—	—	1,18
5	18,08	—	3,29	—	—	—	2,51
5s1	18,41	0,54	—	2,38	—	0,92	1,84
5s2	23,32	1,96	—	—	1,76	3,79	2,82
5s3	23,10	1,95	—	—	—	2,43	1,05

* Composto obtido da síntese com CuCl_2 .

5.2.2.4. Sugestão de estrutura

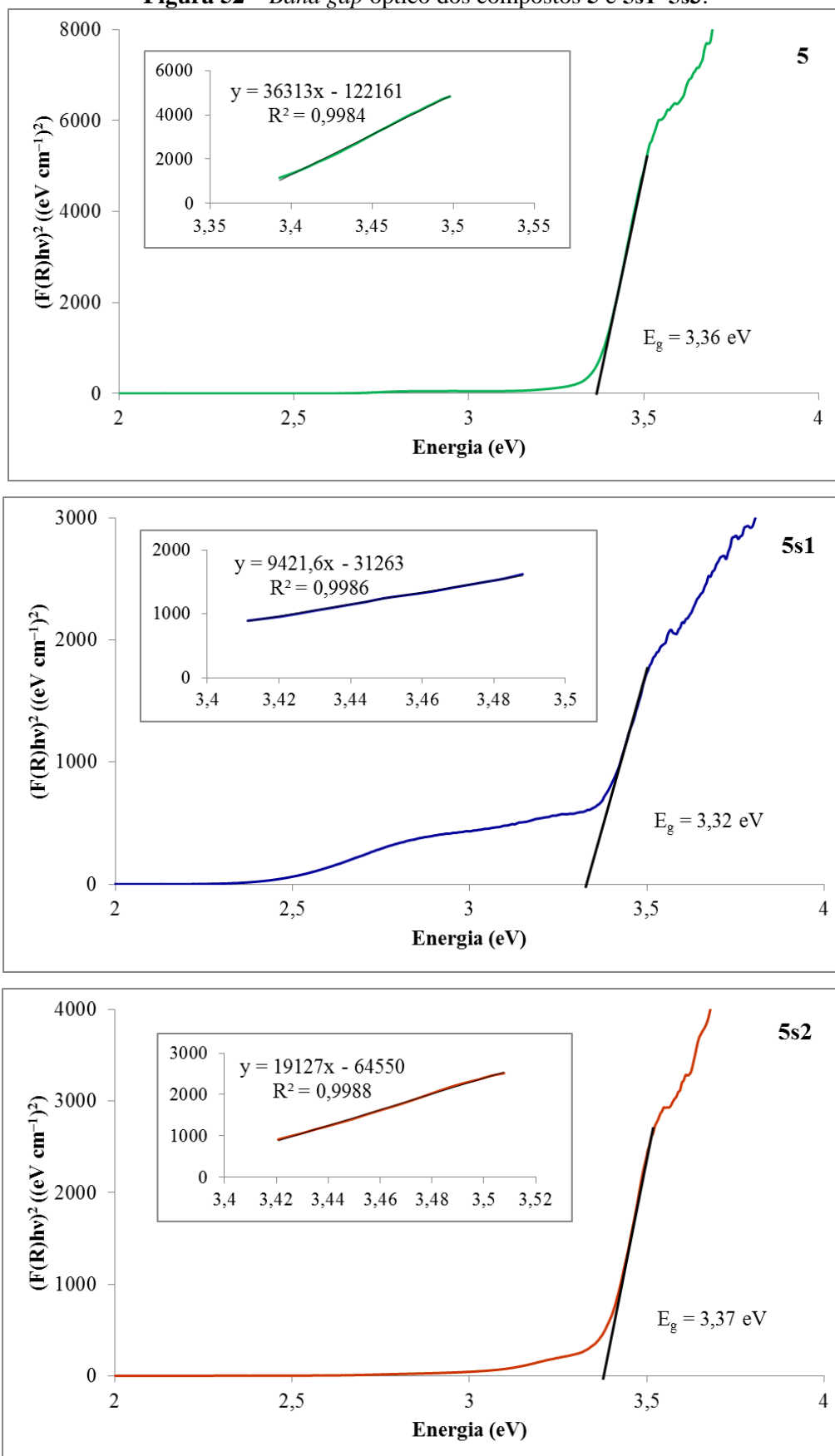
Com base nas análises de caracterização realizadas sugere-se que todos os compostos com sulfato e íons brometo, iodeto e tiocianato apresentem uma estrutura análoga, sendo um dímero com sulfatos em ponte e haletos terminais. Os ligantes coordenam-se de forma monodentada, pelo átomo de nitrogênio. Íons potássio atuam como contra-íons, conforme mostra a **Figura 51**.

Figura 51 — Estrutura proposta para os complexos **5s1–5s3**.

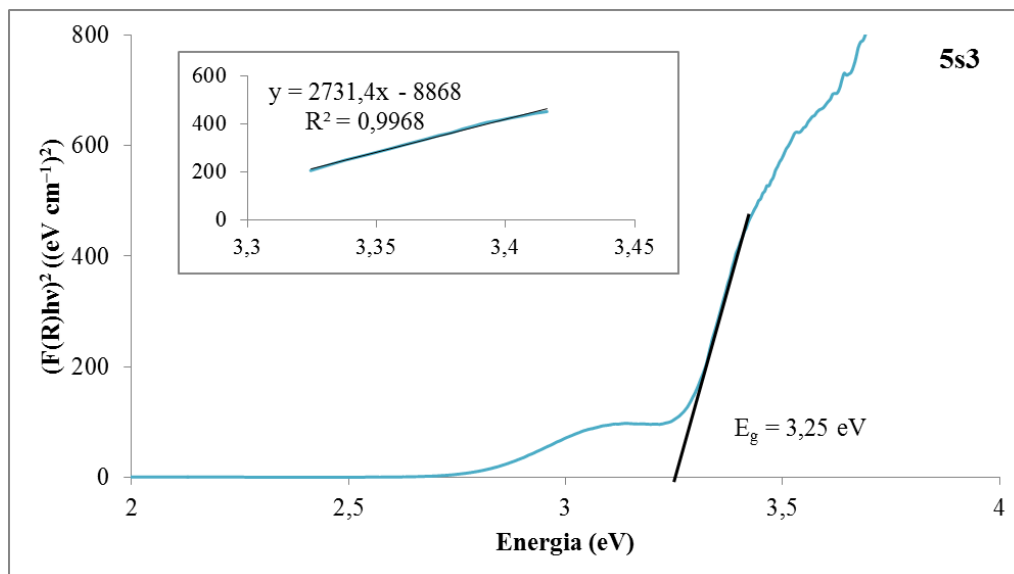
5.2.2.5. Refletância difusa

Os valores de *band gap* encontrados estão na faixa de 3,25–3,37 eV. Para o composto obtido a partir da síntese com KCl encontrou-se um valor diferente do que foi observado para o complexo isolado a partir da síntese com $CuCl_2$. Isso pode ser explicado por conta do tamanho de partícula dos sólidos, que influenciam o valor do *band gap*, de maneira inversamente proporcional [66]. Quando comparados os difratogramas de raios X em pó do composto **5** (**Figura 35** versus **Figura 49**), percebe-se que a cristalinidade do composto obtido a partir da adição de KCl é maior. Razão disso também pode estar associado ao tamanho de partícula. Os espectros de refletância difusa dos complexos **5s1–5s3** estão no Anexo D (**Figura D.3**) e os gráficos de Tauc (*Tauc Plot*) se encontram na **Figura 52**.

Figura 52 – Band gap óptico dos compostos **5** e **5s1–5s3**.



Continuação da Figura 52



A conversão de refletância em absorbância foi realizada utilizando a função Kubelka-Munk. Os espectros de absorção do ligante e dos complexos estão ilustrados na **Figura 53**. A Tabela 13 elenca as transições eletrônicas observadas para os compostos.

Figura 53 — Espectros de absorção da N-3EC-F e dos complexos 5s1–5s3, obtidos a partir do tratamento dos dados da refletância.

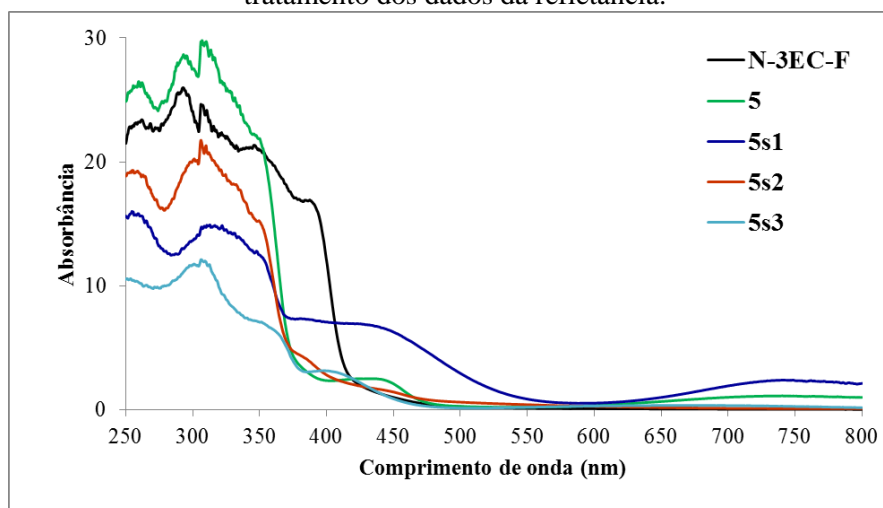


Tabela 13 — Transições eletrônicas da N-3EC-F e dos compostos 5s1–5s3.

Transições eletrônicas	N-3EC-F	Complexos
$\pi-\pi^*$	255 nm	251–254 nm
$n-\pi^*$	287 nm	300–315 nm
Transferência de carga metal–ligante	—	400–437 nm

5.2.3. Complexo $[\text{Cu}(\text{N-3EC-F})_2(\text{NCS})_2]_n$ (6)

5.2.3.1. Espectroscopia na região do infravermelho

Quando a reação com sulfato de cobre(II) e tiocianato de potássio foi reproduzida em maior quantidade, porém sem que a quantidade de solvente aumentasse na mesma proporção, um sólido verde foi obtido, e o espectro na região do infravermelho do composto (**Figura 54**) mostra um perfil semelhante ao do **5s3** com relação às bandas do ligante orgânico, porém sem a presença da banda referente ao modo de estiramento S=O do sulfato. Mas ainda é possível constatar o deslocamento da banda atribuída ao estiramento da carbonila do éster e da C=N para números de onda maiores, em relação ao ligante livre, além da banda atribuída ao estiramento C≡N do tiocianato, em 2082 cm^{-1} , que sugere uma coordenação pelo enxofre, de forma terminal [65]. A Tabela 14 elenca as bandas mais relevantes para os compostos de coordenação com sulfato e suas respectivas atribuições.

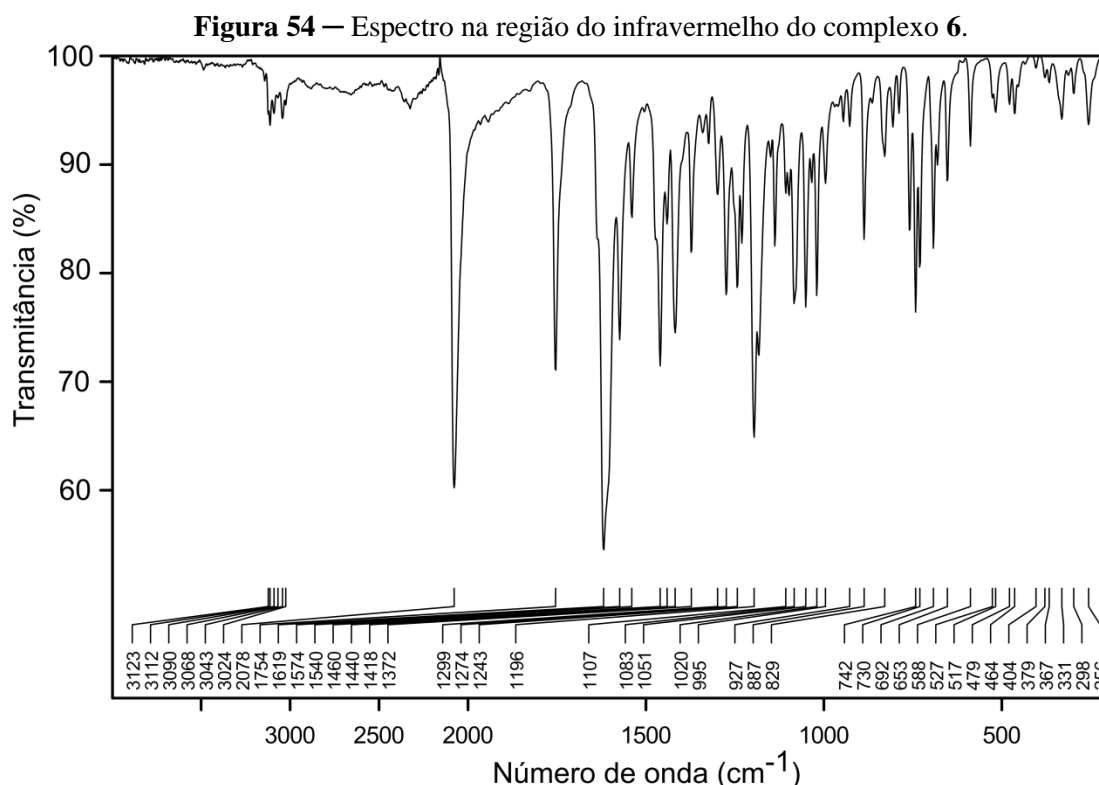


Tabela 14 – Principais bandas observadas no espectro vibracional no infravermelho para os compostos **5s3** e **6** (valores dados em cm^{-1}).

Nº.	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=O})_{\text{éster}}$	$\nu(\text{C=O})_{\text{crom}}$	$\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{C=N})$	$\delta(\text{C-C})_{\text{crom}}$	$\delta(\text{C-H})_{\text{py}}$	$\nu(\text{SO}_4^{2-})$	$\nu(\text{SCN}^-)$
N-3EC-F	3130–3030	1738	1619	1589, 1573	1389	1017	762,701	733	—	—
6	3123–3024	1754	1619	1619,1574	1372	1051	742,692	730	—	2078
5s3	3123–3043	1755	1620	1620, 1574	1373	1051	743, 692	731	1108	2082

5.2.3.2. Difração de raios X em monocristal

Cristais do composto **6** foram obtidos a partir da evaporação lenta do solvente da solução mãe e analisados por difração de raios X em monocristal. O complexo apresenta uma estrutura octaédrica, polimérica, em que a fórmula da unidade assimétrica é $[\text{Cu}(\text{N-3EC-F})_2(\text{NCS})_2]$, conforme mostra a **Figura 55**. O composto contém dois ligantes orgânicos coordenados pelo nitrogênio, e dois íons tiocianato, também coordenados pelo nitrogênio, diferente da coordenação pelo enxofre indicada no espectro de FT-IV. Os comprimentos da ligação $\text{Cu}-\text{N}_{\text{py}}$ e $\text{Cu}-\text{N}_{\text{NCS}}$ de 2,040(2) Å e 1,943(3) Å respectivamente, estão de acordo com as distâncias relatadas na literatura para complexos contendo tais ligações, em que os valores ficam na faixa de 1,98 a 2,20 Å, e 1,92 a 2,32 Å, respectivamente [67,68,69]. Para completar a esfera de coordenação octaédrica, o cobre faz ligação com o átomo de oxigênio carbonílico do anel 4-pirona da molécula vizinha (**Figura 56**). Essa ligação $\text{Cu}-\text{O}$, nas posições axiais, é mais alongada, com comprimento de 2,598(19) Å por conta da distorção causada pelo efeito Jahn Teller. Para esses casos, a literatura tem relatos de comprimentos de ligação $\text{Cu}-\text{O}$ que variam de 2,40 a 2,62 Å [70–73]. Esse fenômeno, bastante comum para íons d^9 , é observado se a configuração eletrônica de um complexo é orbitalmente degenerada e assimetricamente preenchida; desse modo, o composto sofre uma distorção a fim de remover a degenerescência e alcançar uma menor energia. A Tabela 15 mostra os comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o ligante e o complexo.

Figura 55 — Representação da estrutura do composto **6**. Os elipsóides térmicos anisotrópicos são mostrados com 50% de probabilidade. Operador de simetria: ${}^c -x, 1-y, 1-z$.

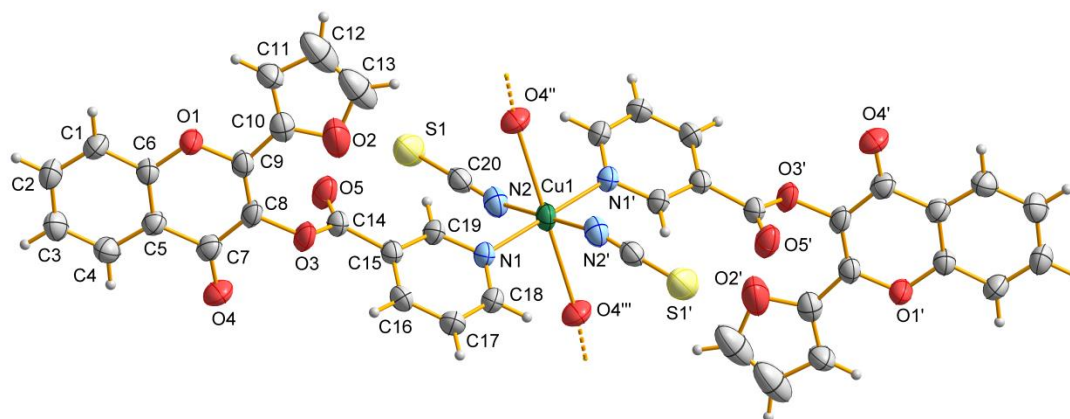


Figura 56 — Representação da estrutura polimérica do composto **6**. Operadores de simetria: $\bar{c} - x, 1-y, 1-z$; $\bar{a} - 1+x, y, z$; $\bar{b} - 1-x, 1-y, 1-z$.

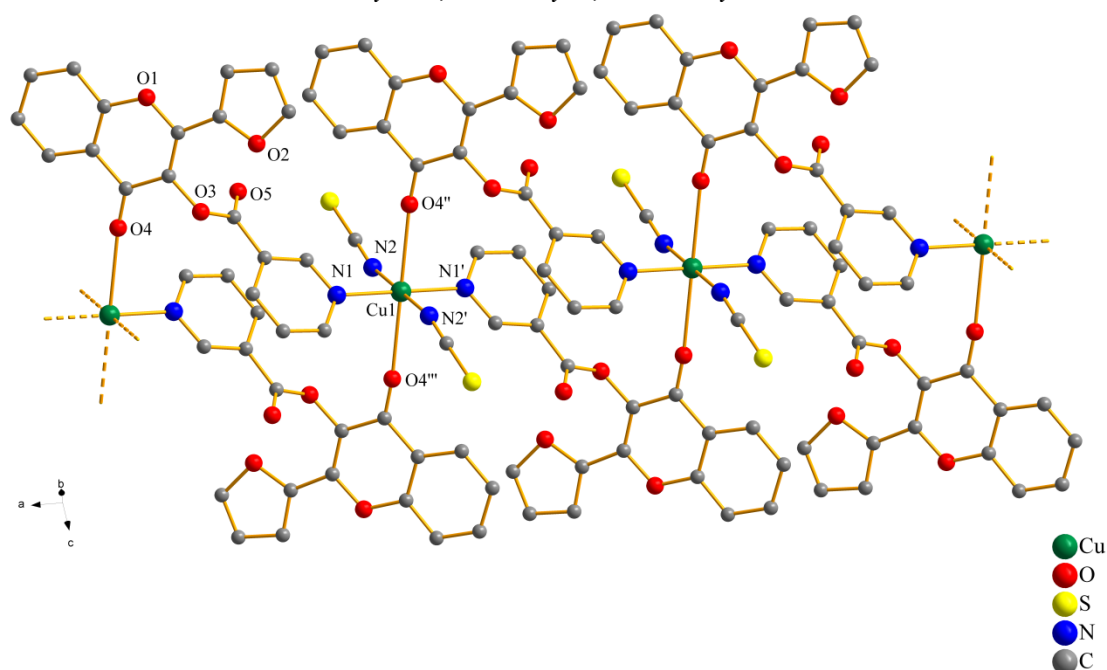


Tabela 15 — Comprimentos e ângulos de ligação, em Å, da **N-3EC-F** e do complexo de Cu^{II} .

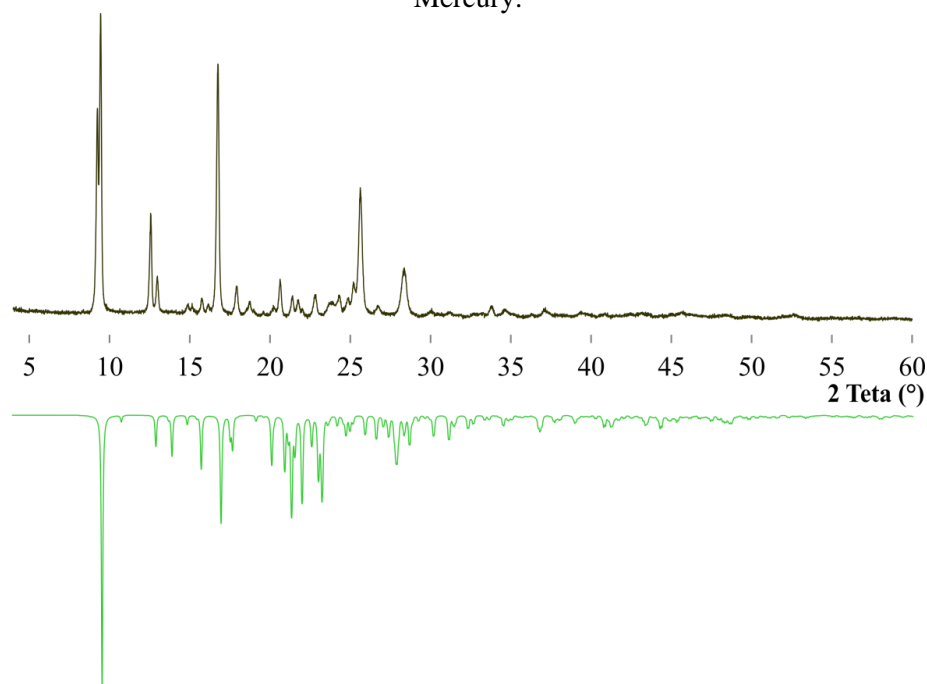
Ligação	$[\text{Cu}(\text{N-3EC-F})_2(\text{NCS})_2]_n$	N-3EC-F
Cu(1)—N(1)	2,040(2)	—
Cu(1)—N(2)	1,943(3)	—
Cu(1)—O(4)	2,598(19)	—
O(4)—C(7)	1,229(3)	1,2286(13)
C(7)—C(8)	1,440(4)	1,4462(15)
C(7)—C(5)	1,467(4)	1,4646(16)
N(1)—C(18)	1,339(4)	1,3313(19)
N(1)—C(19)	1,337(3)	1,3342(16)
O(4)—C(7)—C(8)	123,2(3)	122,72(11)
N(1)—Cu(1)—N(1)'	180,0	—
N(1)—Cu(1)—N(2)	90,23(10)	—
N(1)—Cu(1)—N(2)'	89,77(10)	—
N(2)—Cu(1)—N(2)'	180,0	—
O(4)''—Cu(1)—O(4)'''	180,0	—
C(18)—N(1)—C(19)	117,6(2)	116,40(12)

Operadores de simetria: $\bar{c} - x, 1-y, 1-z$; $\bar{a} - 1+x, y, z$; $\bar{b} - 1-x, 1-y, 1-z$.

5.2.3.3. Análise elementar e Difração de raios X em pó

A **Figura 54** mostra os difratogramas de raios X em pó do complexo, experimental e simulado a partir dos dados da medida de raios X em monocristal. São percebidas algumas diferenças entre os difratogramas, indicação de que o pó não se trata apenas do mesmo produto que cristalizou. Sendo assim, é possível que haja uma mistura de duas fases cristalina (as duas fases podem ser, inclusive, de polimorfos). Além disso, considerando que a análise elementar confere com a estrutura obtida a partir da medida de raios X em monocristal, possivelmente, no pó, como foi discutida para a análise de IV, a coordenação do tiocianato ocorre pelo átomo de enxofre, enquanto no composto que cristalizou essa coordenação ocorre pelo nitrogênio. Esse fator pode explicar as diferenças observadas entre os difratogramas.

Figura 57 — Difratogramas de raios X em pó do composto **6**, experimental e simulado (invertido) a partir dos dados da medida de raios X do monocristal, utilizando o programa Mercury.

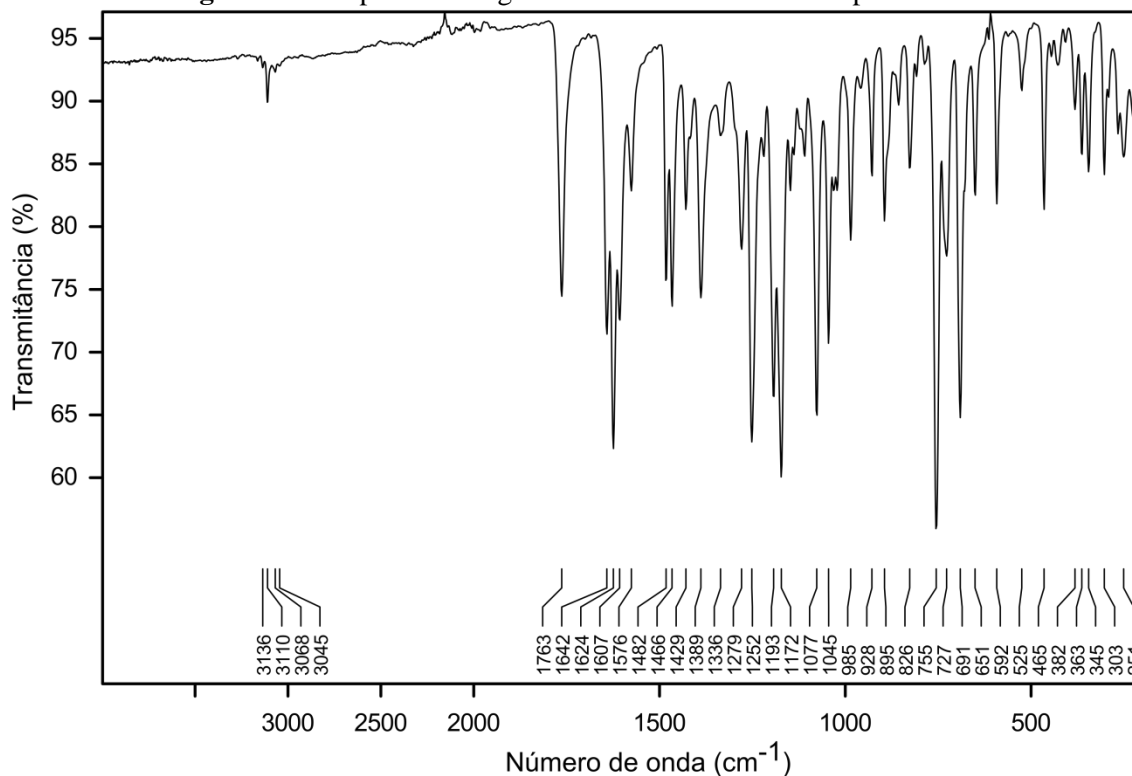


5.2.4. Complexos de reações com $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ e KX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}$)

5.2.4.1. Espectroscopia na região do infravermelho

O espectro na região do infravermelho do complexo obtido da reação com nitrato de cobre(II) e cloreto de potássio (ANEXO B, **Figura B11**) é igual ao do complexo **5**, sugerindo que o produto obtido em ambas as reações é o mesmo. O espectro do composto **5n1** (**Figura 55**) representa também o espectro do complexo **5n2**, que se encontra no ANEXO B (**Figura B12**). Assim como foi discutido para os complexos com cloreto, o espectro mostra um aumento no número de onda da banda referente ao modo de estiramento da carbonila do éster, de 1738 para 1763 e 1770 cm^{-1} . Além disso, também há o deslocamento da banda de vibração $\text{C}=\text{N}$, indicando a formação de um novo composto, em que o metal está, possivelmente, coordenando pelo átomo de nitrogênio. Os espectros são bem parecidos com os espectros dos compostos **5s1** e **5s2**. Porém, nesse caso, a banda de nitrato não pode ser identificada com clareza, uma vez que pode estar sobreposta a outras por aparecer em regiões em que são observadas diversas bandas do ligante (1385, 1260 e 800 cm^{-1}) [74].

Figura 58 — Espectro na região do infravermelho do complexo **5n1**.



Já o espectro na região do infravermelho do composto **5n3** (**Figura 59**) mostra um perfil diferente dos demais, mas semelhante ao complexo **5s3**. Ainda é possível constatar o deslocamento da banda de estiramento da carbonila do éster e da C=N para números de onda maior, em relação ao ligante livre, além da banda referente à vibração de estiramento C≡N do tiocianato em 2057 cm^{-1} , que sugere uma coordenação pelo átomo de nitrogênio, de forma terminal [65]. A Tabela 16 elenca as bandas mais relevantes para os compostos de coordenação obtidos a partir da síntese com nitrato e suas respectivas atribuições.

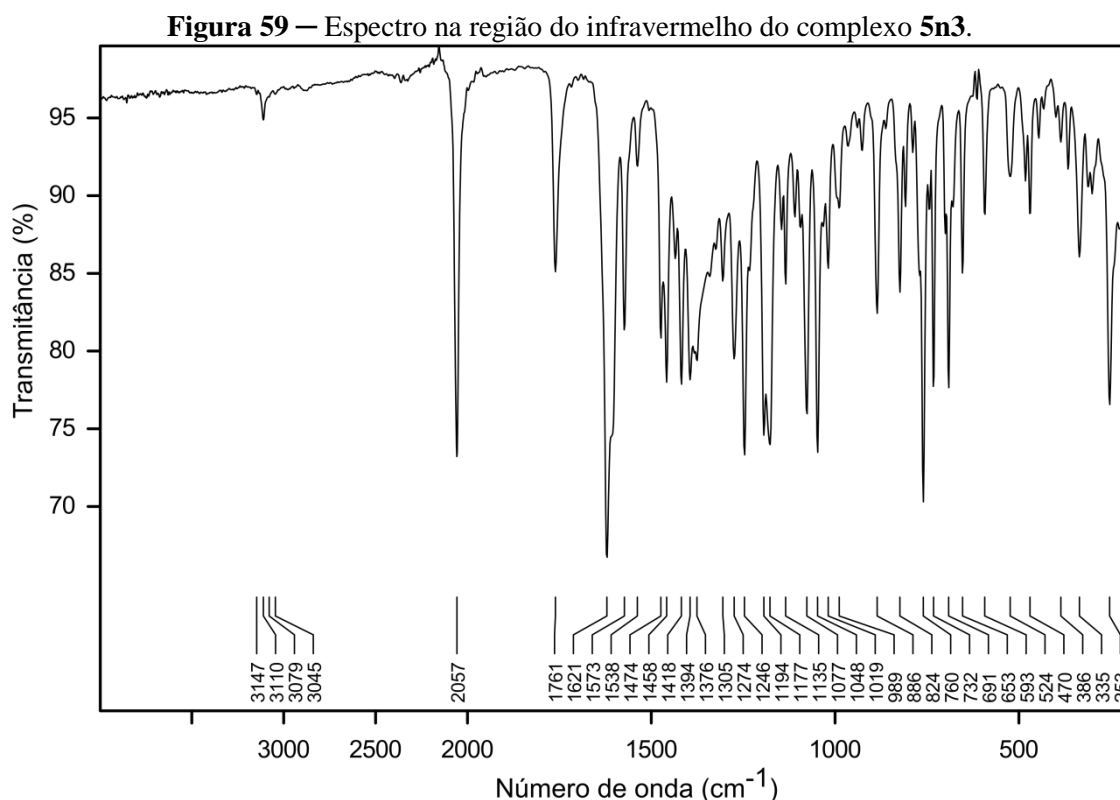


Tabela 16 — Principais bandas observadas no espectro vibracional infravermelho para os compostos **5n1–5n3** (valores dados em cm^{-1}).

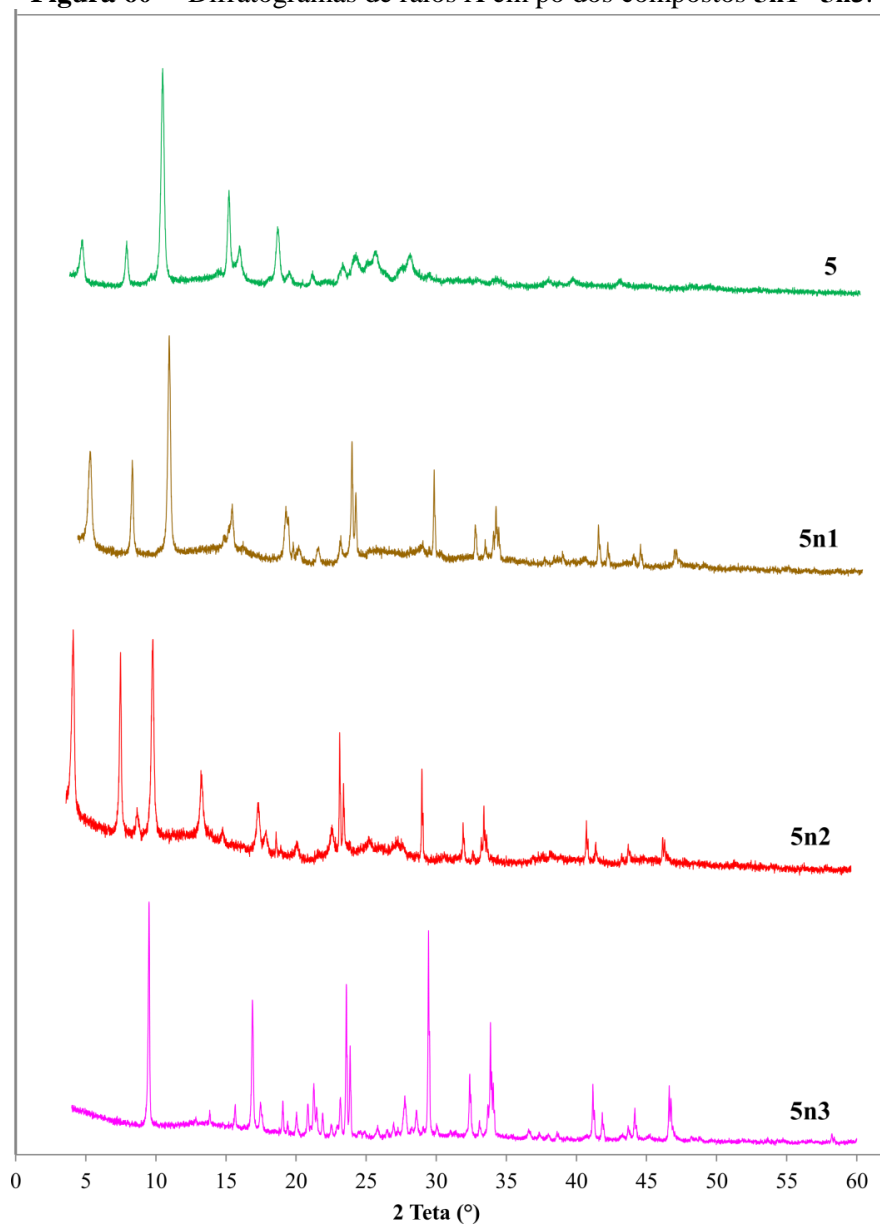
Nº.	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=O})_{\text{éster}}$	$\nu(\text{C=O})_{\text{crom}}$	$\nu(\text{C=N}) + \nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{C=N})$	$\delta(\text{C-C})_{\text{crom}}$	$\delta(\text{C-H})_{\text{py}}$	$\nu(\text{SCN}^-)$
N-3EC-F	3130–3030	1738	1619	1589, 1573	1389	1017	762,701	733	—
5*	3135–3046	1763	1625	1625, 1575	1389	1046	755,691	726	—
5	3138–3048	1765	1625	1625, 1575	1390	1046	756, 691	726	—
5n1	3133–3039	1763	1624	1624, 1576	1389	1045	755, 691	727	—
5n2	3136–3045	1770	1624	1624, 1575	1389	1039, 1030	752, 694	734, 722	—
5n3	3147–3045	1761	1621	1621, 1573	1394	1048	760, 691	732	2057

* Composto obtido da síntese com CuCl_2

5.2.4.2. Difração de raios X em pó

Os difratogramas de raios X dos compostos **5n1**–**5n3** são mostrados na **Figura 60**. É possível perceber a semelhança entre os padrões de difração dos complexos **5n1** e **5n2**, uma indicação de que as estruturas são análogas. No entanto, o padrão de difração do composto **5n3** é bem distinto, o que sugere uma estrutura diferente das demais. Também é mostrado o difratograma do complexo obtido na síntese com KCl, de modo a mostrar a diferença com os demais.

Figura 60 — Difratogramas de raios X em pó dos compostos **5n1**–**5n3**.



A **Figura 61** ilustra os difratogramas do composto obtido da reação de **N-3EC-F** com: i) CuCl_2 , ii) CuSO_4 e KCl e iii) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ e KCl , sendo possível constatar a semelhança dos padrões de difração, indicando que o mesmo composto (composto **5**) é obtido nesses casos. Já a **Figura 62** mostra os difratogramas dos complexos **5s1**, **5s2**, **5n1** e **5n2**, onde é possível constatar que nos dois primeiros casos as estruturas devem ser análogas entre si, assim como os dois últimos, porém, há diferenças entre os complexos obtidos na reação com sulfato de cobre, quando comparados aos obtidos na reação com nitrato de cobre. Por fim, a **Figura 63** mostra os difratogramas dos compostos obtidos com adição de KSCN , e também fica claro que as estruturas devem ser distintas entre si.

Figura 61 — Difratogramas de raios X em pó do complexo **5** obtido em todas as reações com sais de Cu^{II} distintos.

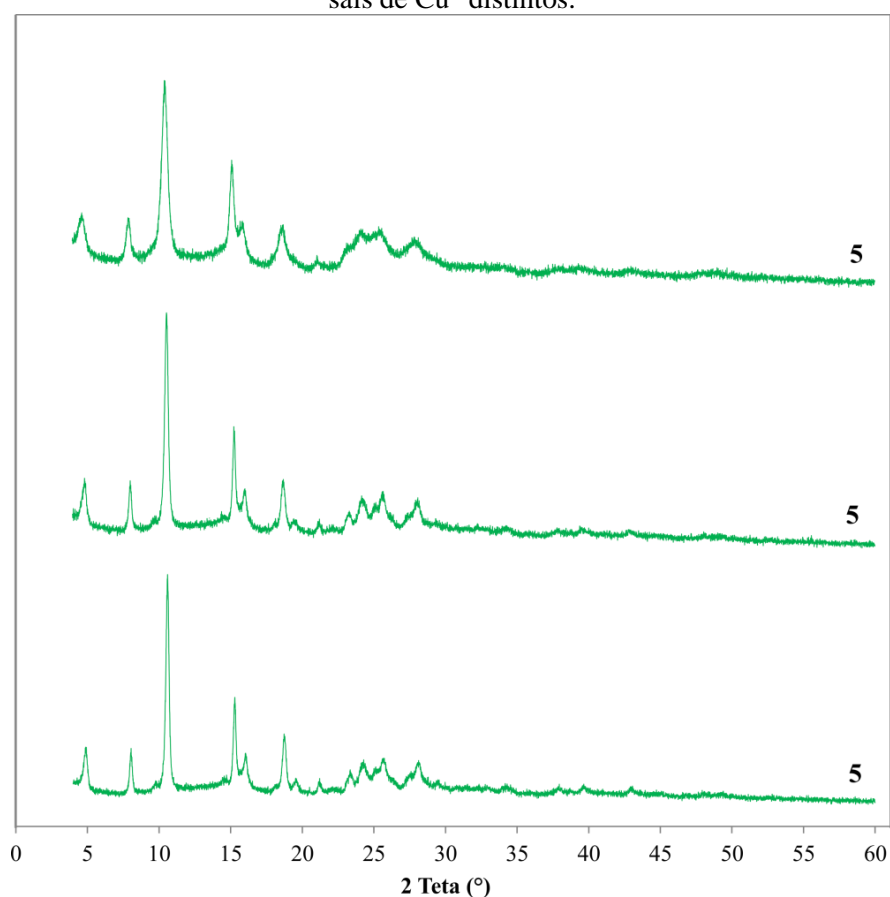
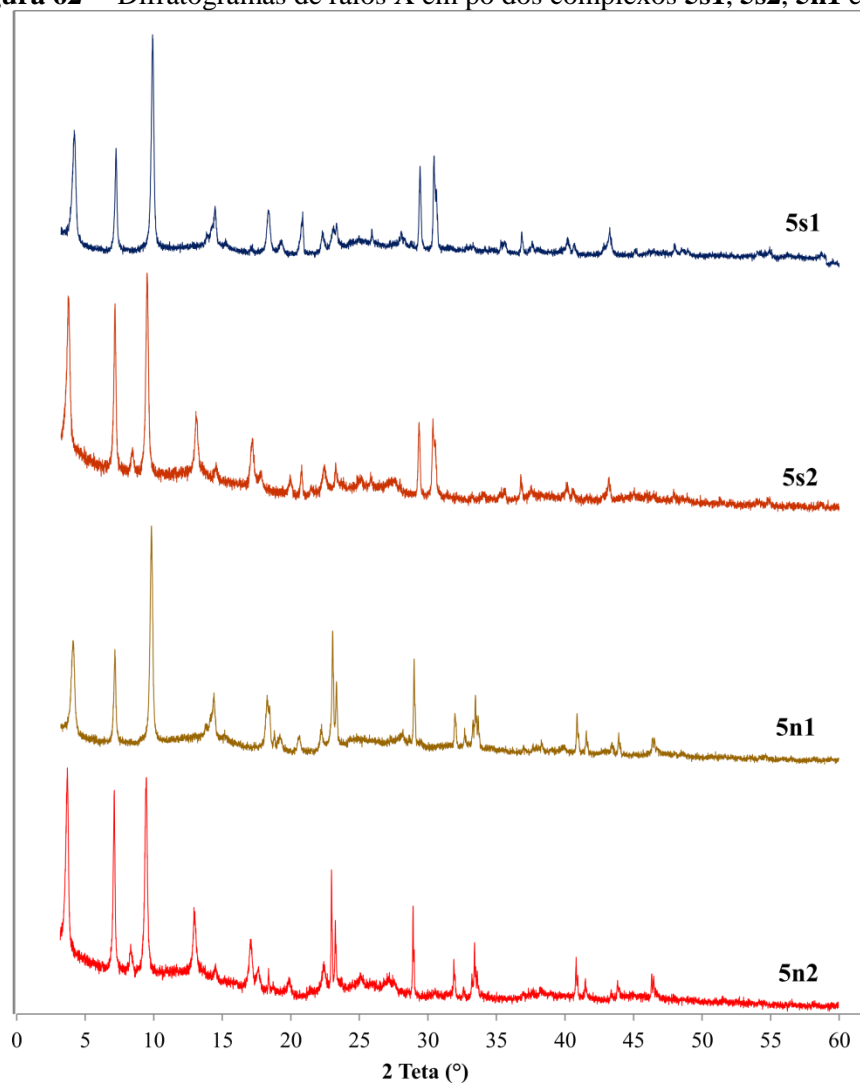
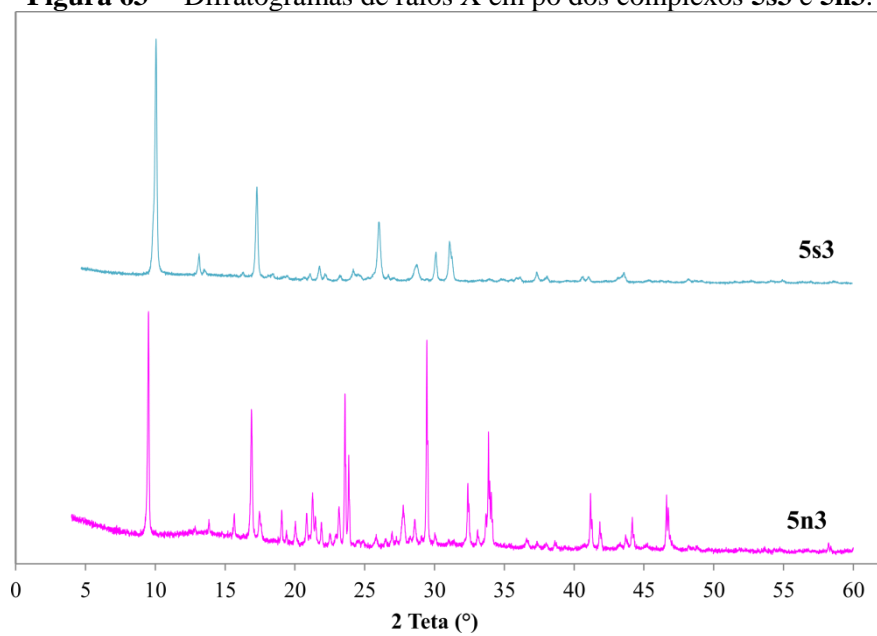
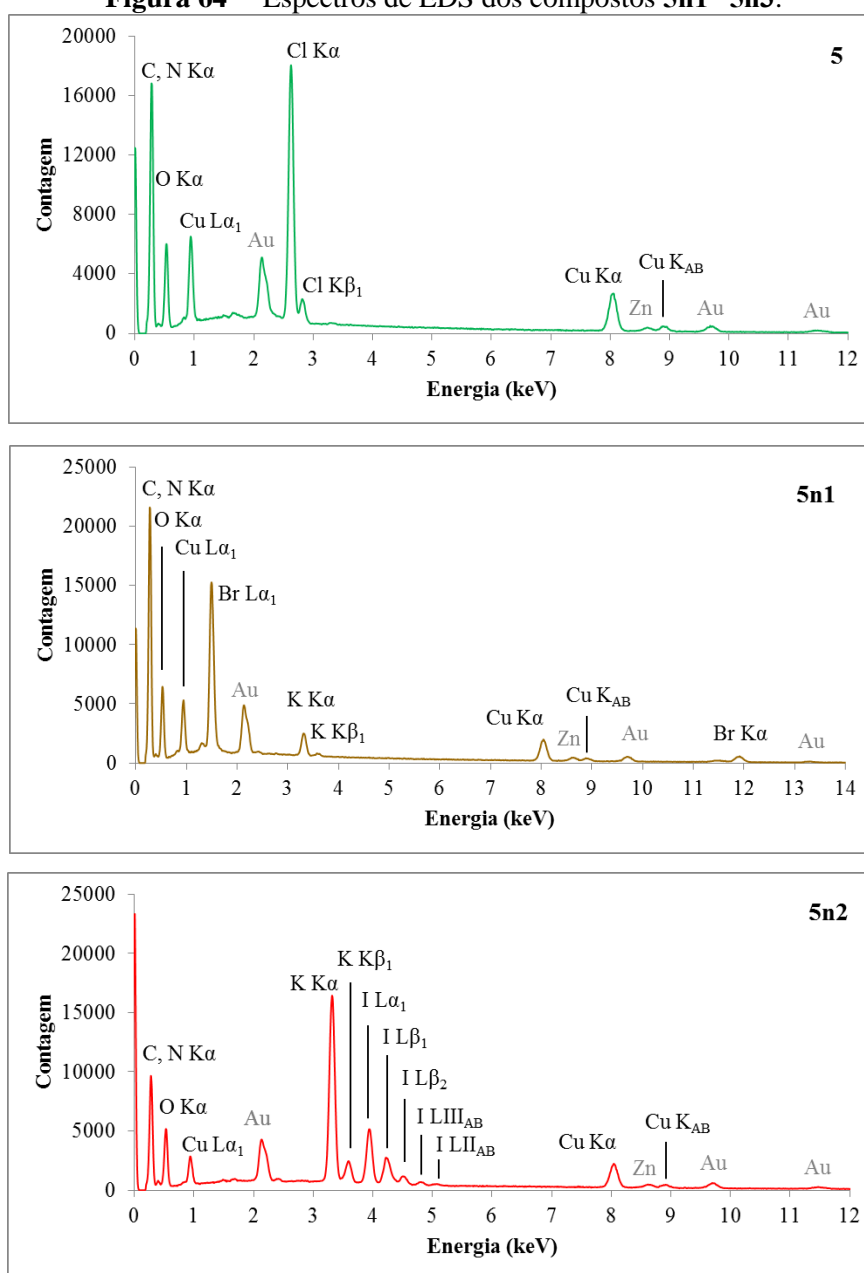


Figura 62 — Difratogramas de raios X em pó dos complexos **5s1**, **5s2**, **5n1** e **5n2**.**Figura 63** — Difratogramas de raios X em pó dos complexos **5s3** e **5n3**.

5.2.4.3. Espectroscopia de energia dispersiva de raios X

Os espectros da análise de EDS se encontram na **Figura 64**. Como observado, os haletos fazem parte da composição química dos respectivos complexos, assim como potássio. O espectro do composto obtido a partir da síntese com KCl, por sua vez, mostra presença de cloro, mas não de potássio, uma confirmação de que se trata do complexo **5**. A presença de Zn é referente ao suporte de encaixe do pino. Apesar de todos os compostos serem de Cu, esse metal também está presente no pino. A Tabela 17 elenca os resultados quantitativos da análise.

Figura 64 — Espectros de EDS dos compostos **5n1–5n3**.



Continuação da Figura 64

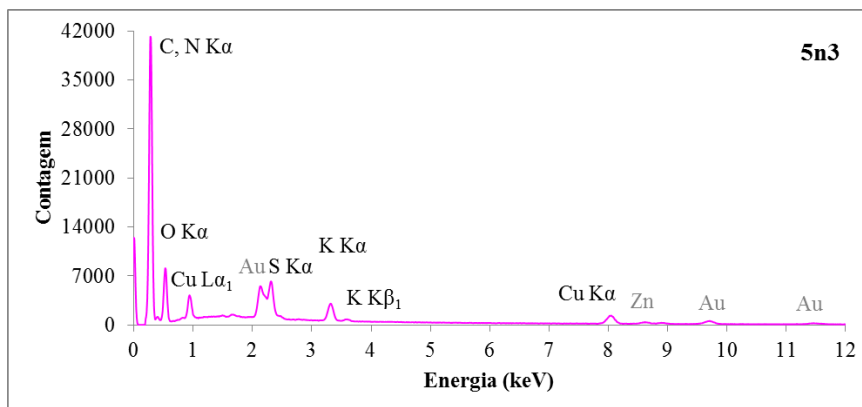


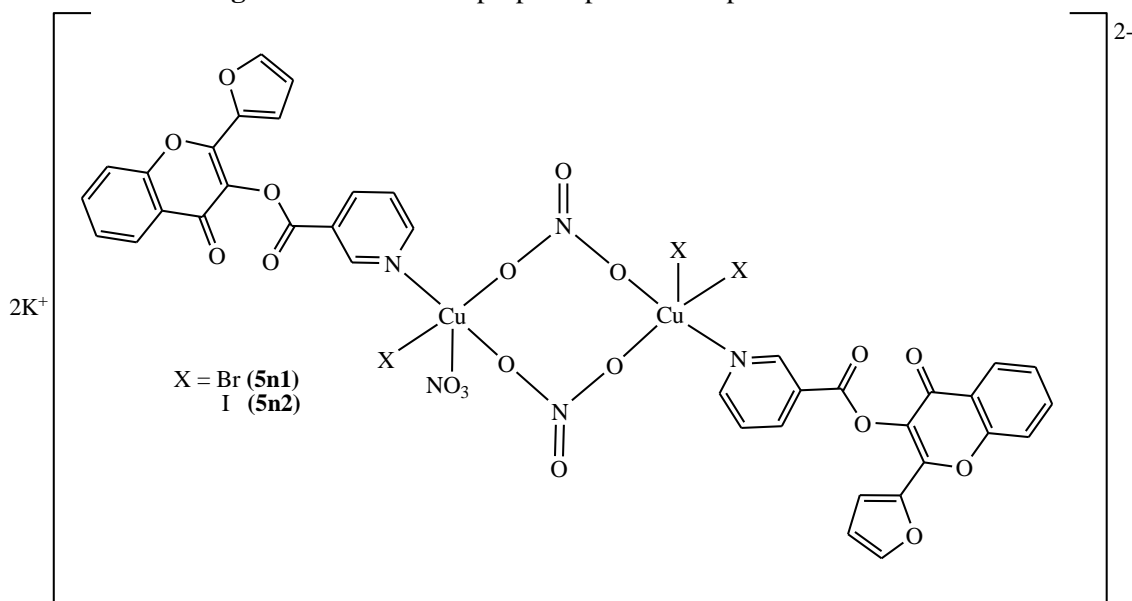
Tabela 17 – Percentual atômico obtido para os compostos **5** e **5n1–5n3** na análise de EDS.

Nr.	O	S	Cl	Br	I	K	Cu
5*	19,44	—	1,98	—	—	—	1,18
5	17,68	—	5,47	—	—	—	6,00
5n1	16,61	—	—	2,84	—	0,63	2,19
5n2	21,89	—	—	—	4,23	8,73	5,84
5n3	23,64	1,01	—	—	—	2,74	1,10

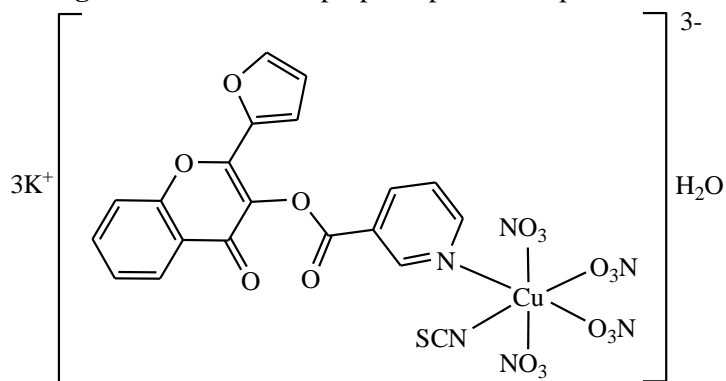
* Composto obtido da síntese com CuCl_2 .

5.2.4.4. Sugestão de estruturas

Com base nas caracterizações realizadas sugere-se que os compostos **5n1** e **5n2** tenham uma estrutura análoga. Essa estrutura possivelmente trata-se de um dímero com nitrato em ponte e terminal, haletos e ligantes **N-3EC-F** coordenados de forma terminal. Além disso, sugere-se a presença de potássio como contra-íon, pois há K nos espectros de EDS, conforme mostra a **Figura 65**. Nesse caso, cada centro metálico teria uma geometria quadrática piramidal. Apesar dos espectros de FT-IV de todos os compostos obtidos na síntese com nitrato de cobre(II) não mostrarem com clareza a presença de nitrato nos compostos, não é possível sugerir uma fórmula que não contenha nitrato, considerando o percentual de nitrogênio obtido análise elementar.

Figura 65 — Estrutura proposta para os complexos **5n1** e **5n2**.

Já para o complexo com tiocianato sugere-se uma estrutura mononuclear, de geometria octaédrica, com um tiocianato, um ligante **N-3EC-F**, 4 nitratos e um íon potássio de contra íon, conforme mostra a **Figura 66**.

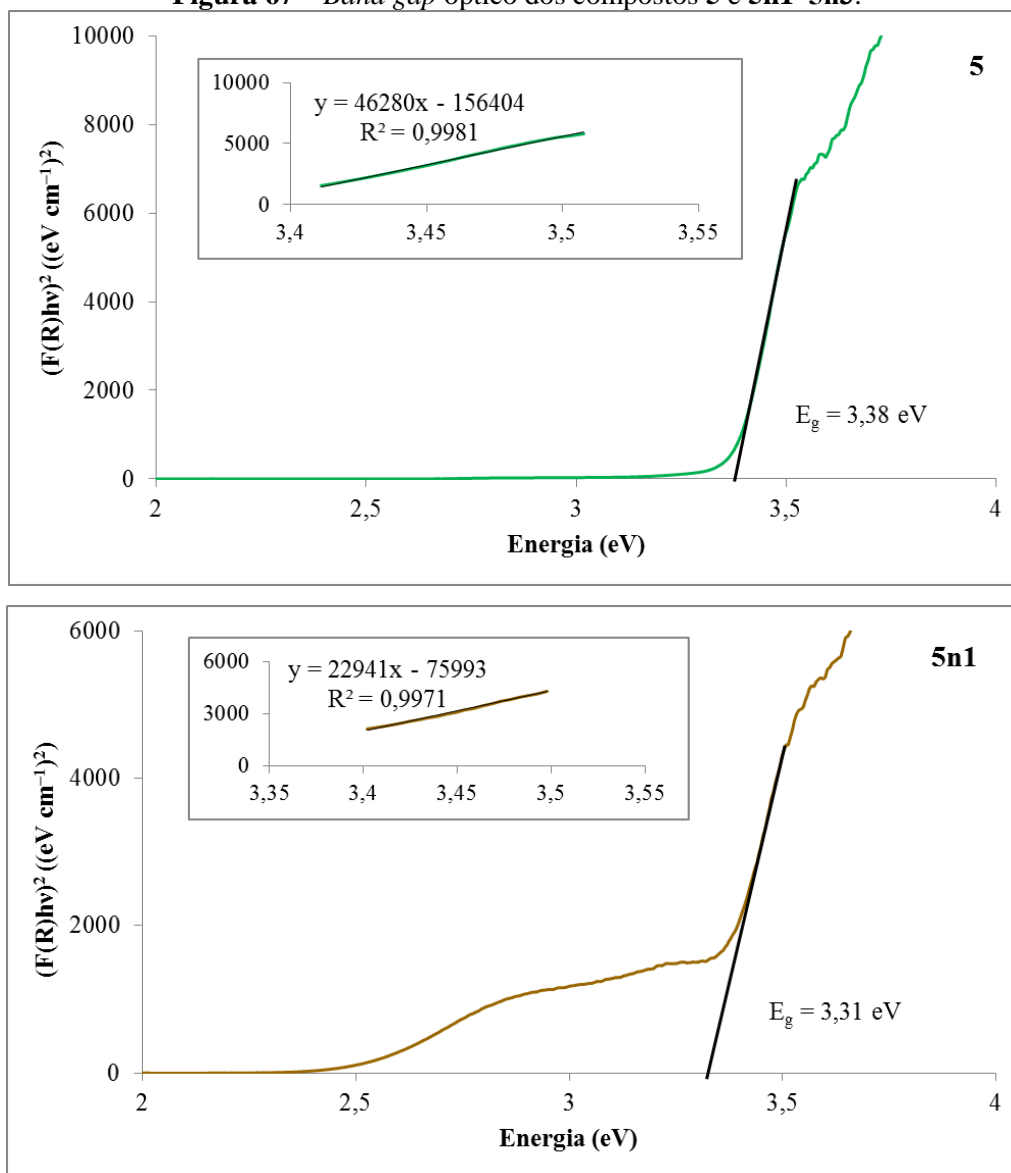
Figura 66 — Estrutura proposta para o complexo **5n3**.

5.2.4.5. Refletância difusa

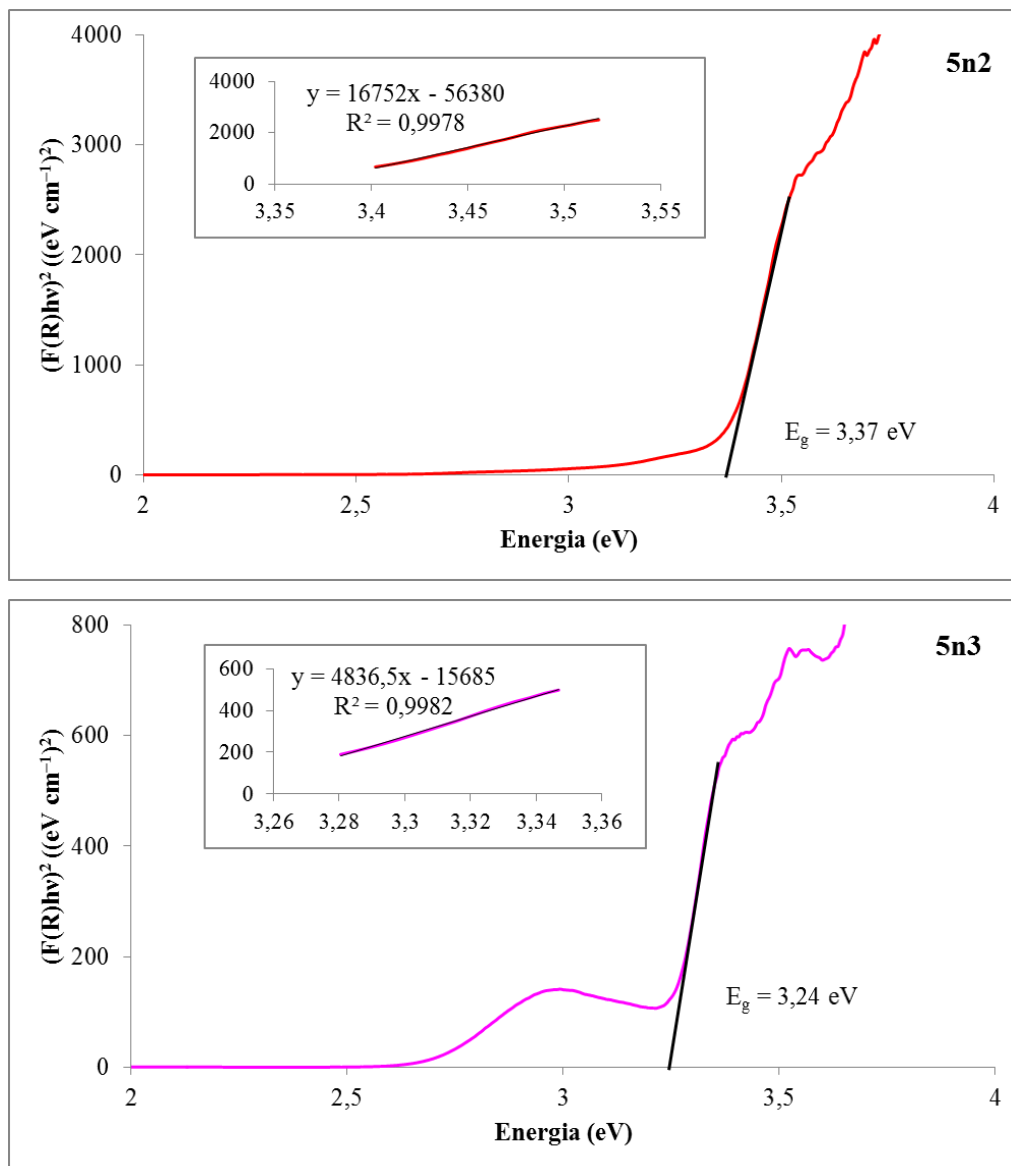
Os valores de *band gap* encontrados estão na faixa de 3,24–3,38 eV. Para o composto obtido a partir da síntese com KCl encontrou-se um valor diferente de 3,29 eV, que havia sido determinado para o complexo isolado a partir da síntese com CuCl₂. Isso pode ser explicado por conta do tamanho de partícula dos sólidos, que influenciam o valor do *band gap*, de maneira inversamente proporcional [66]. De forma geral, os valores de *band gap* dos compostos com sulfato são bem próximos daqueles que foram

obtidos na síntese utilizando nitrato. Os espectros de refletância difusa dos complexos **5n1–5n3** estão no Anexo D (**Figura D.4**) e os gráficos de Tauc (*Tauc Plots*) se encontram na **Figura 67**.

Figura 67 – Band gap óptico dos compostos **5** e **5n1–5n3**.



Continuação da Figura 67



A conversão de refletância em absorvância foi realizada utilizando a função Kubelka-Munk e os espectros de absorção do ligante e dos complexos estão ilustrados na **Figura 68**. A Tabela 18 elenca as transições eletrônicas observadas para os compostos.

Figura 68 — Espectros de absorção da N-3EC-F e dos complexos 5n1–5n3, obtidos a partir do tratamento dos dados da refletância.

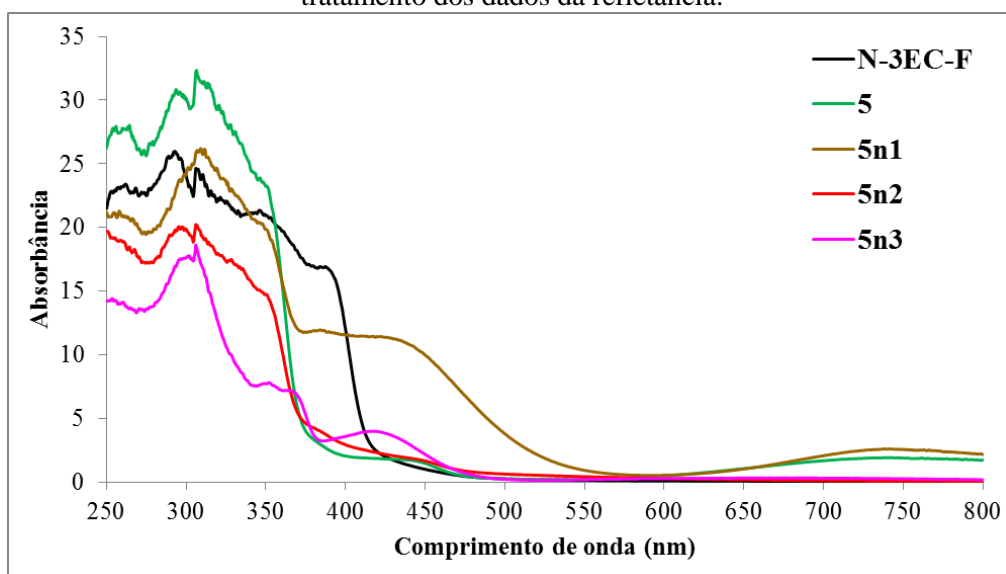


Tabela 18 — Transições eletrônicas da N-3EC-F e dos compostos 5n1–5n3.

Transições eletrônicas	N-3EC-F	Complexos
$\pi-\pi^*$	255 nm	250–256 nm
$n-\pi^*$	287 nm	300–307 nm
Transferência de carga metal–ligante	—	418–445 nm

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Conforme os objetivos propostos e os resultados alcançados, conclui-se que:

- O ligante nicotinoil-2-(furan-2-il)-4-oxo-4*H*-cromen-3-ona, derivado da 3-hidroxicromona e cloreto de nicotinoíla, denominado nicotinoil-2-(furan-2-il)-4-oxo-4*H*-cromen-3-ona (**N-3EC-F**) permitiu a obtenção de compostos de coordenação com íons de metais de transição. Foram sintetizados doze novos complexos, os quais puderam ser caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, que sugeriu a formação de novos compostos coordenados pelo átomo de nitrogênio. As análises por EDS, análise elementar e raios X em pó forneceram a composição química dos complexos e deram informações acerca de similaridades estruturais, respectivamente. Foi possível sugerir estruturas.

- O composto **6**, obtido da reação com sulfato de cobre(II) e tiocianato de potássio, apresenta estrutura polimérica, com centros metálicos octaédricos. Dois ligantes **N-3EC-F** encontram-se coordenados pelo átomo de nitrogênio e dois tiocianatos também coordenados pelo nitrogênio. Para completar a esfera de coordenação, ligações com o oxigênio carbonílico da porção cromona de moléculas vizinhas, sendo que a ligação Cu—O é mais longa, devido ao efeito Jahn Teller.

- O composto **1** apresentou estrutura octaédrica, polimérica, sendo a unidade assimétrica composta por dois ligantes orgânicos coordenados ao metal pelo nitrogênio e dois cloretos. Os cloretos realizam pontes, conectando os centros metálicos de forma unidimensional.

- Da análise dos difratogramas de raios X em pó, propõe-se que os compostos **2–5** sejam isoestruturais à **1**, porém não idênticos.

- Da obtenção destes compostos cabe salientar que todos representam uma classe de compostos de coordenação sem precedentes na literatura, uma vez que compreendem um grupo cromona ligado a um anel piridínico, conectado a uma função éster.

- O *band gap* de todos os compostos está em uma média de 3,3 eV, indicando que não seriam tão promissores para fotocatalise utilizando luz visível. Seus compósitos com TiO₂ apresentaram *band gap* estimado acima de 3,3 eV. O compósito **TiO₂–5** apresentou resultado promissor durante teste fotocatalítico em que atuou como fotossensibilizador, com uma produção de H₂ de 2985 μmol H₂/g fotocatalisador, provavelmente por conta de uma maior eficiência na separação de cargas.

- Dos compostos **1–5** submetidos à avaliação antimicrobiana, todos apresentaram atividade bactericida contra os microorganismos testados. Quando comparados ao sulfametoxazol, nenhum composto mostrou resultado mais promissor contra a *M. abscessos* e *M. massiliense*, mas, com exceção dos compostos **2** e **3**, todos apresentaram melhores resultados contra a *M. fortuitum*.

7. REFERÊNCIAS

1. S. K. Sharma, S. Kumar, K. Chand, A. Kathuria, A. Gupta, R. Jain. *Curr. Med. Chem.* **2011**, 18, 3825.
2. Gharpure, M.; Choudary, R.; Ingle, V.; Juneja, H. *J. Chem. Sci.*, **2013**, 125, 575.
3. Kumar, S.; Pandey, A. K. *The Scientific World Journal.* **2013**. Article ID 162750.
4. Klymchenko, A. S.; Demchenko, A. P. *New. J. Chem.*, **2004**, 28, 687.
5. Sum, T. H.; Sum, T. J.; Collins, S.; Galloway, W. R. J. D.; Twigg, D. G.; Hollfelder, F.; Spring, D. R. *Org. Biomol. Chem.*, **2017**, 15, 4554.
6. Sagrera, G., Bertucci, A., Vazquez, A., Seoane, G. *Bioorg. Med. Chem.*, **2011**, 19, 3060.
7. Thapa, A.; Woo, E. R.; Chi, E. Y. Sharoar, M. G.; Jin, H. G.; Shin, S. Y.; Park, I.-S. *Biochemistry.* **2011**, 50, 2445.
8. Nifant'ev, E. E.; Krymchak, M. C.; Koroteev, M. P.; Koroteev, A. M.; Kukhareva, T. S.; Vasyanina L. K. *Russ. J. Gen. Chem.*, **2011**, 81, 102.
9. Wang, Z.; Yang, L.; Cui, S.; Liang, Y.; Zhang, X. *Molecules*, **2014**, 19, 4791.
10. Piotta, P. G. *J. Nat. Prod.* **2000**, 53, 1035.
11. Silva, M. M.; Santos, M. R.; Caroco, G.; Rocha, R.; Justino, G.; Mira, L. *Free Radical Res.* **2002**, 36, 1219.
12. Kaur, R.; Kaur, K.; Bansal, M. *Asian. J. Chem.* **2016**, 28, 1921.
13. Gharpure, M.; Chaudhary, R. G.; Juneja, H.; Ingle, V.; Gandhare, N. *J. Chin. Adv. Mat. Soc.* **2013**, 1, 257.
14. Grazul, M.; Budzisz, E. *Coordin. Chem. Rev.* **2009**, 253, 2588.
15. Gupta, S. C.; Yusuf, M.; Arora, S.; Kamboj, R. C. *Tetrahedron*, **2003**, 59, 3609.
16. Jayashree, B.S.; Thejaswini, J.C.; Nayak, Y.; Kumar, D. V. *Asian. J. Chem.*, **2010**, 22, 1055.
17. Yusuf, M.; Solanki, I.; Jain, P. *The Scientific World Journal.*, **2011**, Article ID 954934.
18. Chauhan, Y., inventor; SABIC Innovative Plastics IP B.V. United States patent US 7,635,778B2. **2009**, dec. 22.
19. Dziuba, D.; Benhida, R.; Burger, A. *Synthesis.* **2011**, 13, 2159.

20. Camargo, M. L. M. *Síntese e caracterização de 2-(furan-2-il)-3-hidroxi-4H-cromen-4-ona e de complexos com metais da primeira série de transição* [Trabalho de Conclusão de Curso]. Dourados/MS: Universidade Federal da Grande Dourados, **2018**, 80 p.
21. Camargo, M. L. M.; Fábio Santos, A. dos; Pizzuti, L.; Abram, U.; Schwade, V. D. *JBCS*, **2021**, em impressão.
22. Kapoor, P.; Pathak, A.; Kapoor, R.; Venugopalan, P. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6153.
23. Fellows, S. M. e Prior, T. J. *Cryst. Growth Des.*, **2017**, *17*, 106.
24. Heine, M.; Fink, L.; Schmidt, M. U. *Cryst. Eng. Comm.*, **2019**, *21*, 4305.
25. Kwiatek, D.; Kubicki, M.; Tolinski, T.; Ferenc, W.; Lis, S.; Hnatejko, Z. *J. Coord. Chem.* **2019**, *72*, 727.
26. Rahman, M. Z.; Kibria, M. G.; Mullins, C. B. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 1887.
27. Guo, S.; Li, X.; Li, J.; Wei, B. *Nat Commun*, **2021**, *12*, 1343.
28. Marques, F.C.; Stumbo, A. M.; Canela, M. C. *Quim. Nova.* **2017**, *40*, 561.
29. Nikokavoura, A.; Trapalis, C.; *Appl. Surf. Sci.*, **2017**, *391*, 149.
30. Huo J.; Zhang, Y-B.; Zou, W-Y.; Hu, X.; Deng, Q.; Chen, D. *Catal. Sci. Technol.*, **2019**, *9*, 2716.
31. Bachmann, C.; Probst, B.; Guttentag, M.; Alberto, R. *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 6737.
32. Park, H.-J.; Kim, W.; Choi, W.; Chung, Y. K. *New J. Chem.*, **2013**, *37*, 3174.
33. Mejía, E.; Luo, S.-P.; Karnahl, M.; Friedrich, A.; Tschierlei, S.; Surkus, A.-E.; Junge, H.; Gladiali, S.; Lochbrunner, S.; Beller, M. *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 15972.
34. Khnayzer, R. S.; McCusker, C. E.; Olaiya, B. S.; Castellano, F. N. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 14068.
35. Junge, H.; Codolà, Z.; Kammer, A.; Rockstroh, N.; Karnahla, M.; Luo, S.-P.; Poh, M.- M.; Radnik, J.; Gatla, S.; Wohlrab, S.; Lloret, J.; Costas, M.; Beller, M. *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **2014**, *395*, 449.
36. McNamara, W. R.; Han, Z. J.; Alperin, P. J.; Brennessel, W. W.; Holland, P. L.; Eisenberg, R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 15368.
37. Luo, S.-P.; Tang, L.-Z.; Zhan, S.-Z. *Inorgan. Chem. Commun.*, **2017**, *86*, 276.
38. Leung, C.-F.; Ng, S.-M.; Ko, C.-C.; Man, W.-L.; Wu, J.; Chen, L.; Lau, T.-C.; *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7903.

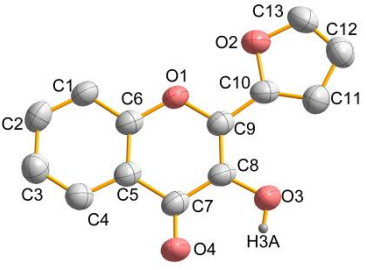
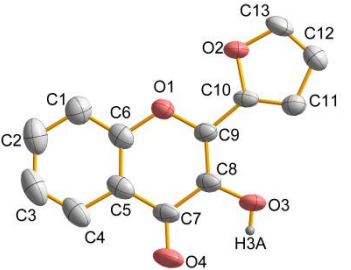
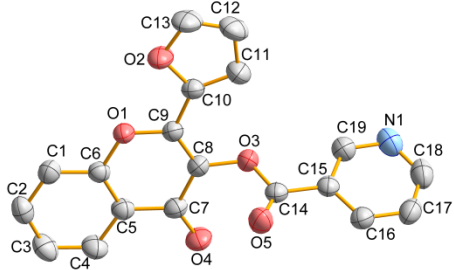
39. Yin, M. C.; Ma, S.; Wu, C. J.; Fan, Y. T. *RSC Adv.*, **2015**, 5, 1852.
40. Wang, L.; Xu, N.; Pan, X. Y.; He, Y. S.; Wang, X. X.; Su, W. Y.; *Catal. Sci. Technol.*, **2018**, 8, 1599.
41. Chen, H. Y.; Sun, Z. J.; Ye, S.; Lu, D. P.; Du, P. W. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3, 15729.
42. Fu, S.; Liu, Y.; Ding, Y.; Du, X.; Song, F.; Xiang, R.; Ma, B.; *Chem. Commun.* **2014**, 50, 2167.
43. Dil, M. A.; Haghightazadeh, A.; Mazinani, B. *Bull. Mater. Sci.* **2019**, 42, 248.
44. Perrin, D.; Armarego, W. L.; *Purification of Laboratory Chemicals*, 3^a ed., Pergamon Press, Oxford, EUA, **1988**.
45. Nilavazhagan, S.; Anbuselvan, D.; Santhanam, A.; Chidhambaram, N.; *Appl. Phys A-Mater.* **2020**, 126, 279.
46. Woods, G.L.; Brown-Elliott, B.; Conville, P.S.; Desmond, E.P.; Hall, G.S.; Lin, G.; Pfyffer, G. E.; Ridderhof, J.C.; Siddiqi, S.H.; Wallace, R.J.; Warren, N.G.; Witebsky, F.G.; *Susceptibility Testing of Mycobacteria, Nocardiae, and Other Aerobic Actinomycetes*, 2^a ed., Clinical and Laboratory Standards Institute, **2011**.
47. A.A. Coelho. *J. Appl. Cryst.*, **2003**, 36, 86.
48. (TOPAS-R). Version 4.2, General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data (Bruker AXS, Karlsruhe, Germany), **2009**.
49. Sheldrick, G. M.; SHELX-97 Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Germany, 1997, n.d.
50. Hübschle, C.B.; Sheldrick, G.M.; Dittrich, B. ShelXle: a Qt graphical user interface for SHELXL, *J. Appl. Crystallogr.* 44 (2011) 1281–1284.
doi:10.1107/S0021889811043202.
51. Brandenburg, P.H. K. DIAMOND - Crystal and Molecular Structure Visualization, Germany, 2014.
52. Kaur, K.; Kaur, R.; Tomar, J.; Bansal, M. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2017**, 16, 1311.
53. J. C. S. Wu and C.-H. Chen, *J. Photochem. Photobiol.*, A, **2004**, 163, 509.
54. Bansal, M.; Kaur, R. *J. Chem. Sci.* **2015**, 405.
55. Green, J. H. S.; Kynaston, W.; Paisley, H. M. *Spectrochim. Acta A*, **1963**, 19, 549.
56. Akyijz, S.; Dempster, A. B.; Morehouse. R. L.; *J. Mol. Struct.*, **1973**, 17, 105.

57. Datta, S.; Mahapatra, A.S.; Sett, P.; Ghosh, M.; Mallick, P.K.; Chakrabarti, P.K. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, **2018**, 3, 113.
58. Suffren, Y.; Rollet, F.-G.; Reber, C. *Comment. Inorg. Chem.*, **2012**, 32, 246.
59. Bueno, W. A. *Manual de espectroscopia vibracional*, McGraw-Hill, São Paulo, 1990.
60. Mapukata, S.; Hainer, A. S.; Lanterna, A. E.; Scaiano, J. C.; Nyokong, T. J. *Photochem. Photobiol., A*, **2020**, 388, 112185.
61. Schwade, V.D.; Teixeira, E.I.; Santos, F. A. dos; Bortolotto, T.; Tirloni, B.; Abram, U. *New J. Chem.*, **2020**, 44, 19598.
62. Hamzezadeh-Nakhjavani, S.; Tavakoli, O. Akhlaghi, S.; P.; Salehi, Z.; Esmailnejad-Ahranjani, P.; Arpanaei, A. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2015**, 73, 18859.
63. Santos, Thiago dos; Coelho, C. M.; Elias, T. C.; Siqueira, F. S.; Nora, E. S. S. D.; Campos, M. M. A. de; Souza, G. A. P. de; Coelho, L. F. L.; Carvalho, D. T. *J. Braz. Chem. Soc.*, **2019**, 30, 1425.
64. Dias, R. de S.; Cervo, R.; Siqueira, F. dos S.; Campos, M. M. A. de; Lang, E. S.; Tirloni, B.; Schumacher, R. F.; Cargnelutti, R. *Appl. Organomet. Chem.*, **2020**, e5750.
65. Dakovic', M.; Popovic', Z.; Giester, G.; Rajic'-Linarić, M. *Polyhedron*, **2008**, 27, 210.
66. Singh, M.; Goyal M.; Devlal, K. *J. Taibah. Univ. Sci.*, **2018**, 12, 470.
67. Handy, J. V.; Ayala, G.; Pike, R. D. *Inorganica Chim. Acta*, **2017**, 456, 64.
68. Ma, W.-W. e Yang, M.-H. *Acta Cryst.*, **2008**, E64, m630.
69. Mautner, F. A.; Louka, F. R.; LeGuet, T.; Massoud, S. S. *J. Mol. Struct.*, **2009**, 919, 196.
70. Li, J.-X.; Jiang, Y.-M.; Lian, B.-R. *J. Chem. Crystallogr.*, **2008**, 38, 711.
71. Gurbanov, A.V.; Mahmudov, K.T.; Kopylovich, M.N.; Guedes da Silva, F.M.; Sutradhar, M. Guseinov, F.I.; Zubkov, F.I.; Maharramov, A.M.; Pombeiro, A.J.L. *Dyes Pigm.*, **2017**, 138, 107.
72. Park, H. W.; Sung, S. M.; Min, K. S.; Bang, H.; Suh, M. P. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 2857.
73. Wang, S.; Li, L.; Zhang, J.; Yuan, X.; Su, C.-Y. *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 7098.
74. Ananias, S. R.; Santana, A. M.; Mauro, A. E. *Quim. Nova*, **2003**, 26, 53.

ANEXOS

ANEXO A — Tabela com comprimentos e ângulos de ligação.

Tabela A1 — Comprimentos e ângulos de ligação da 3HC-F e N-3EC-F.

	3HC-F (Monoclínico, $P2_1/c$)	3HC-F (Trigonal, $R\bar{3}$)	N-3EC-F
Ligação/ângulo			
O(1)—C(9)	1,3595(19)	1,362(5)	1,3566(13)
O(1)—C(6)	1,380(2)	1,367(6)	1,3758(12)
O(2)—C(10)	1,3711(19)	1,360(5)	1,3596(14)
O(2)—C(13)	1,362(2)	1,363(6)	1,3649(16)
O(3)—C(8)	1,339(2)	1,345(6)	1,3878(13)
O(4)—C(7)	1,229(2)	1,223(6)	1,2286(13)
C(7)—C(8)	1,438(3)	1,435(7)	1,4462(15)
C(7)—C(5)	1,461(2)	1,457(7)	1,4646(16)
O(3)—C(14)	—	—	1,3710(13)
O(5)—C(14)	—	—	1,1978(14)
N(1)—C(18)	—	—	1,3313(19)
N(1)—C(19)	—	—	1,3342(16)
O(4)—C(7)—C(8)	121,9(5)	122,15(16)	122,72(11)
C(8)—C(9)—C(10)	124,85(16)	125,2(4)	126,15(10)

ANEXO B – Espectros de infravermelho

Figura B.1 – Espectro na região do infravermelho do complexo 1.

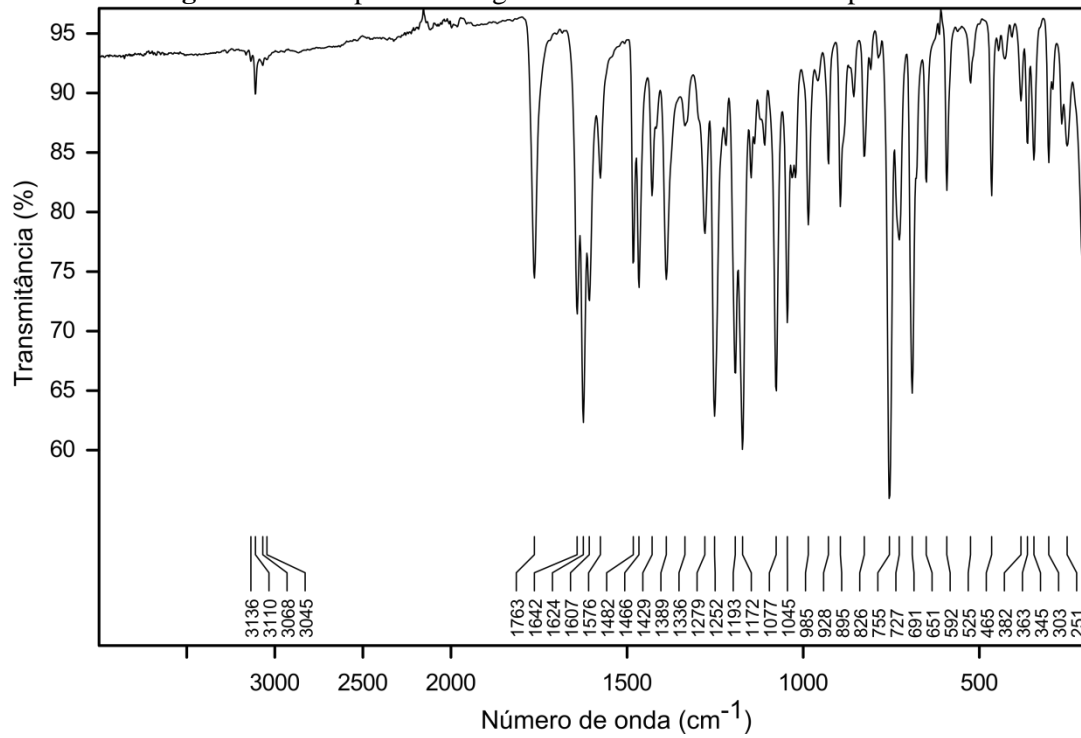


Figura B.2 – Espectro na região do infravermelho do complexo 2.

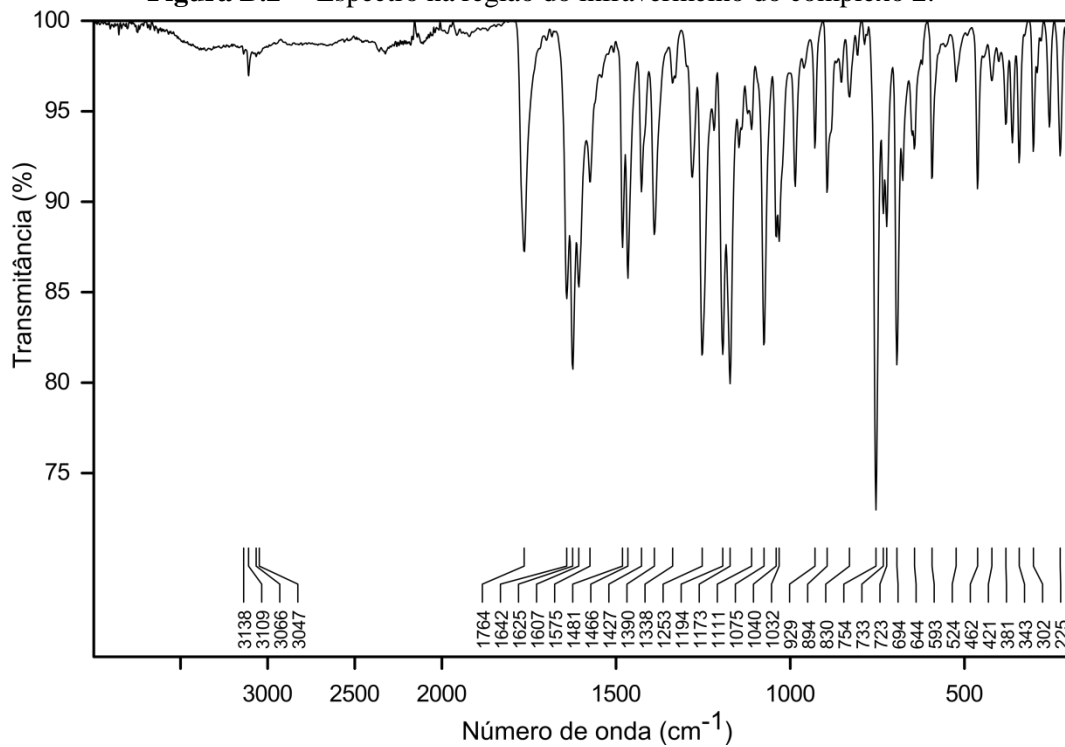


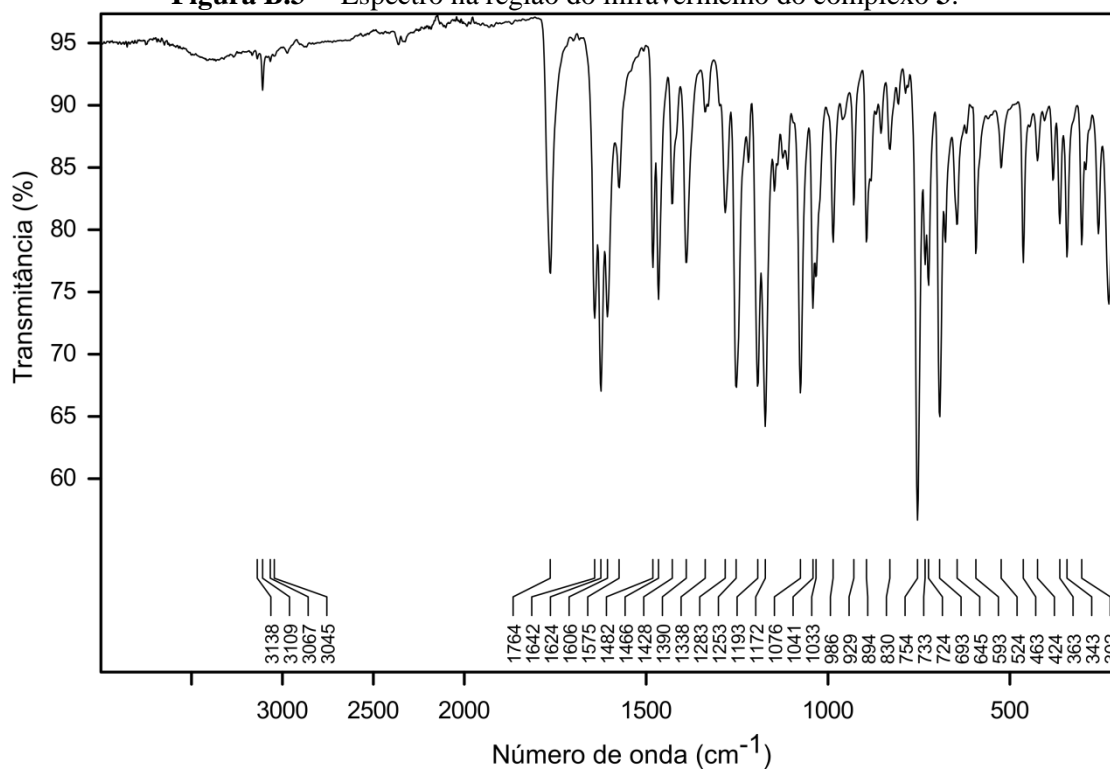
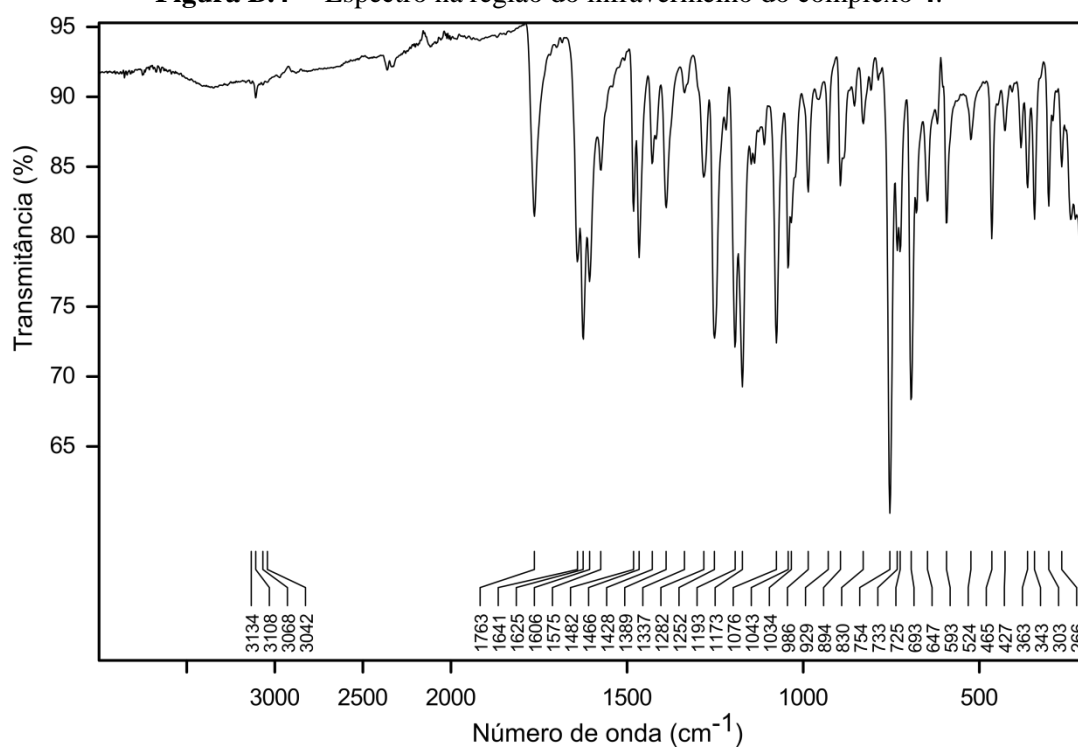
Figura B.3 – Espectro na região do infravermelho do complexo 3.**Figura B.4** – Espectro na região do infravermelho do complexo 4.

Figura B.5 — Espectro na região do infravermelho do composto **TiO₂-1**.

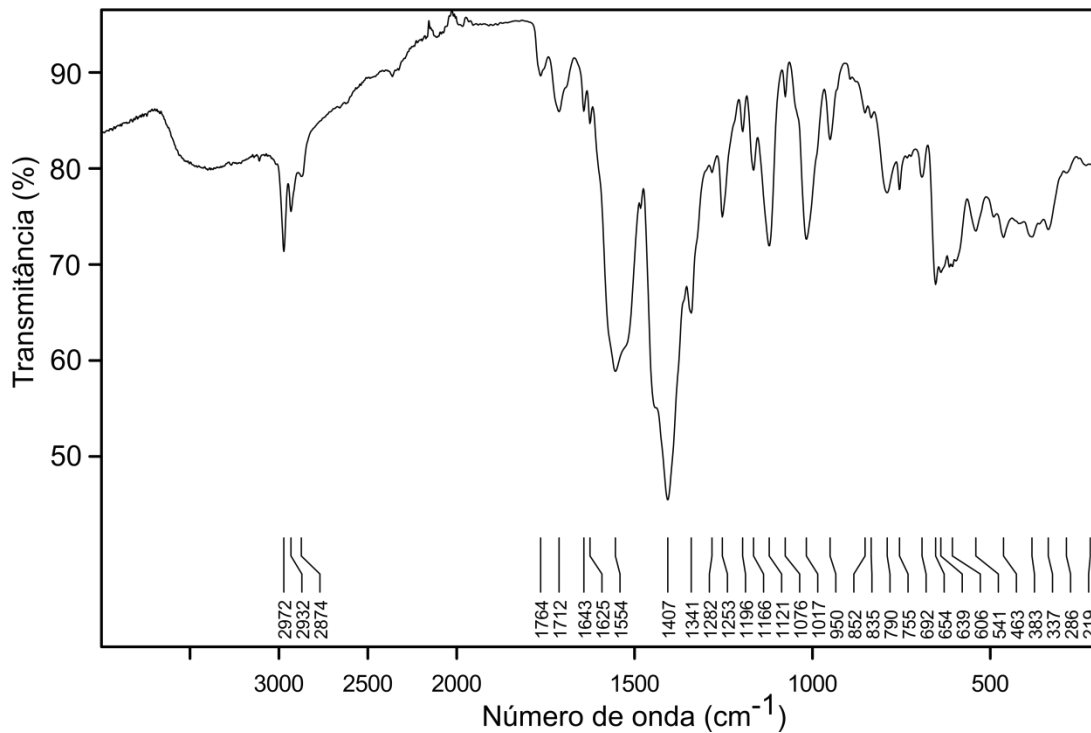


Figura B.6 — Espectro na região do infravermelho do composto **TiO₂-2**.

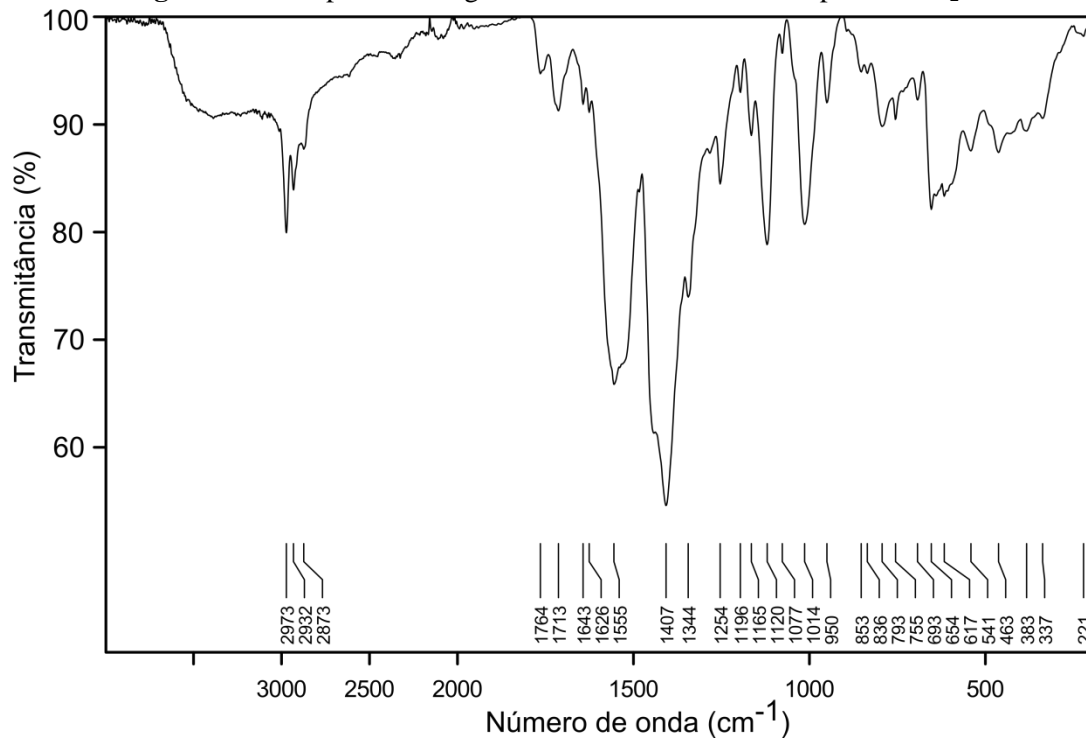


Figura B.7 — Espectro na região do infravermelho do composto **TiO₂-4**.

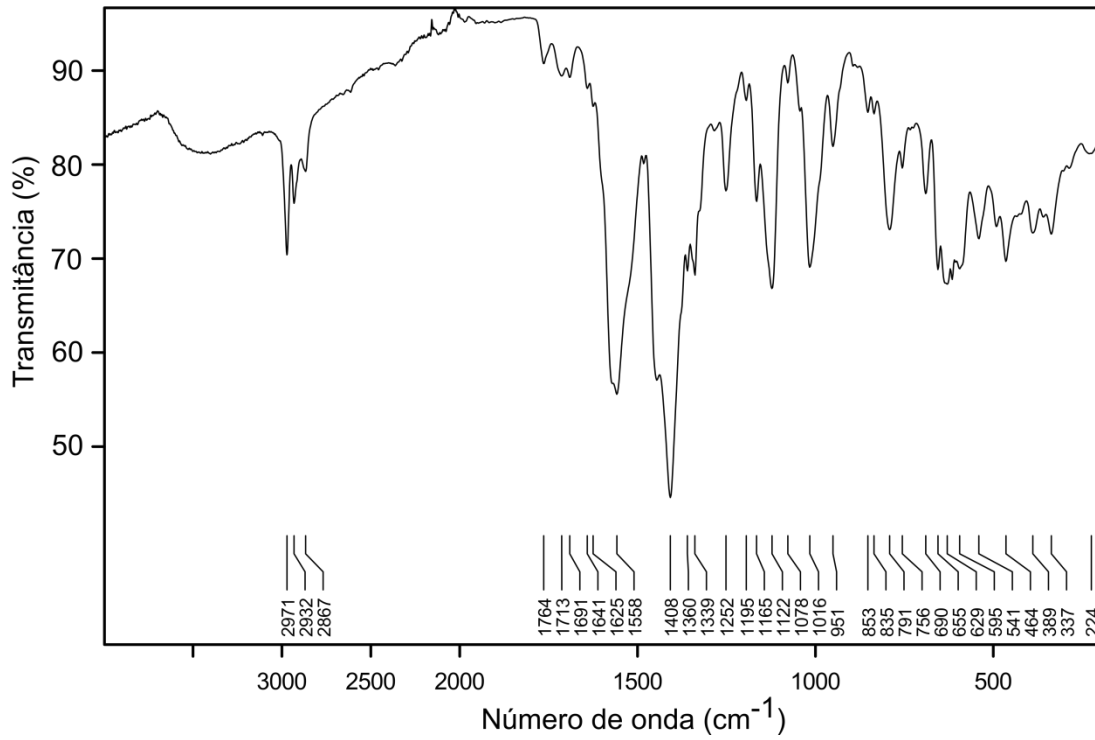


Figura B.8 — Espectro na região do infravermelho do composto **TiO₂-5**.

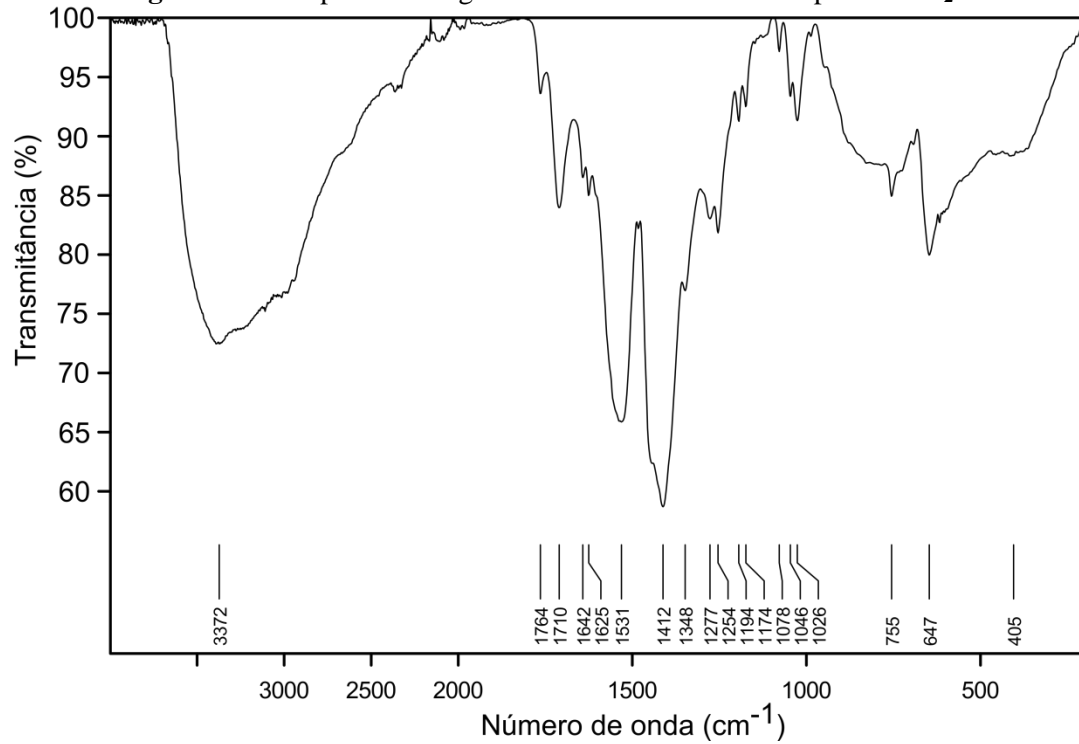


Figura B.9 — Espectro na região do infravermelho do complexo **5**, obtido na síntese usando CuSO_4 e KCl .

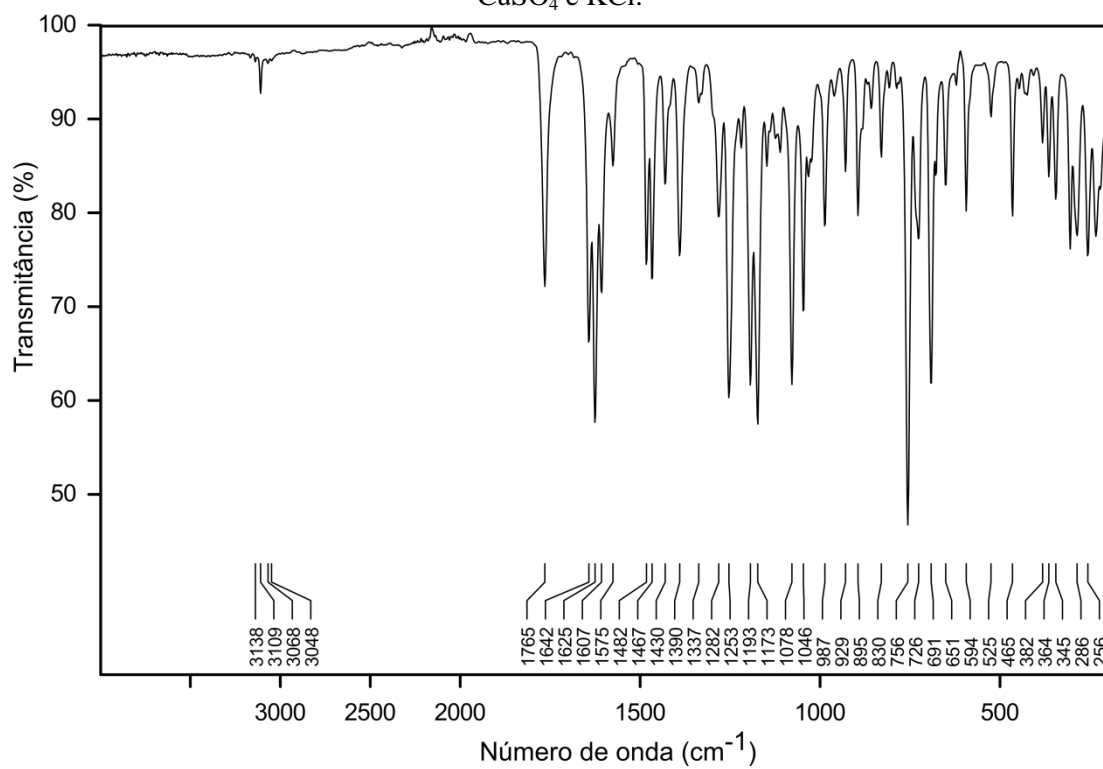


Figura B.10 — Espectro na região do infravermelho do complexo **5s2**.

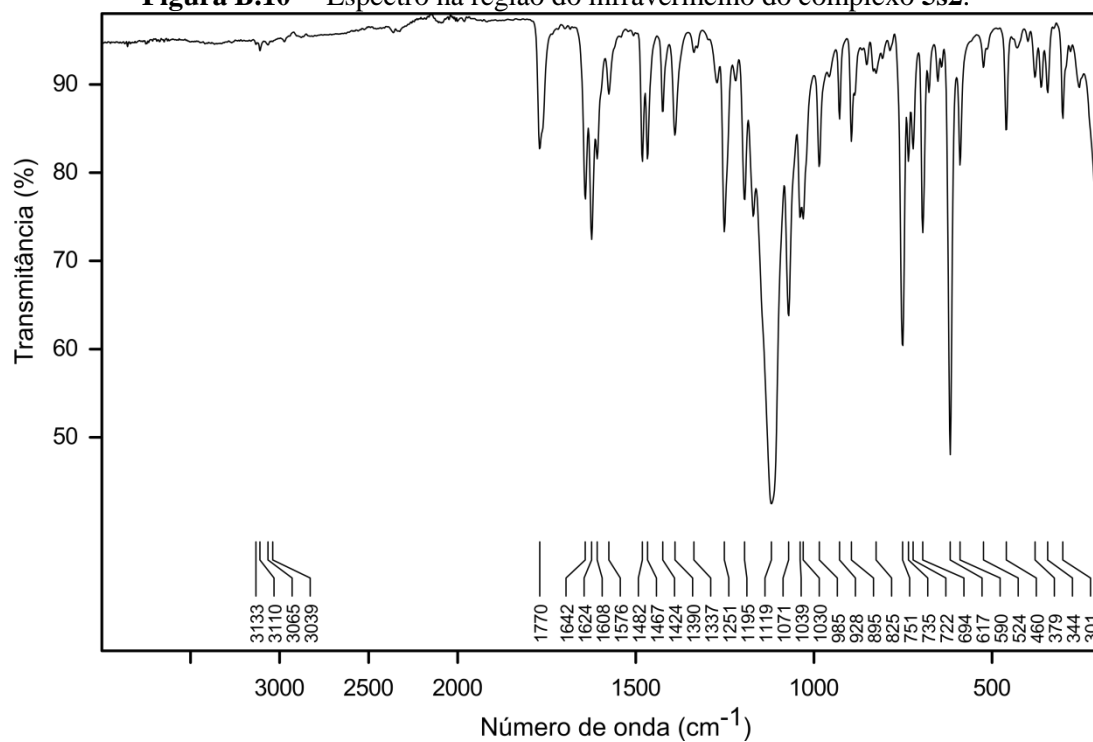


Figura B.11 — Espectro na região do infravermelho do complexo **5**, obtida na síntese usando $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ e KCl .

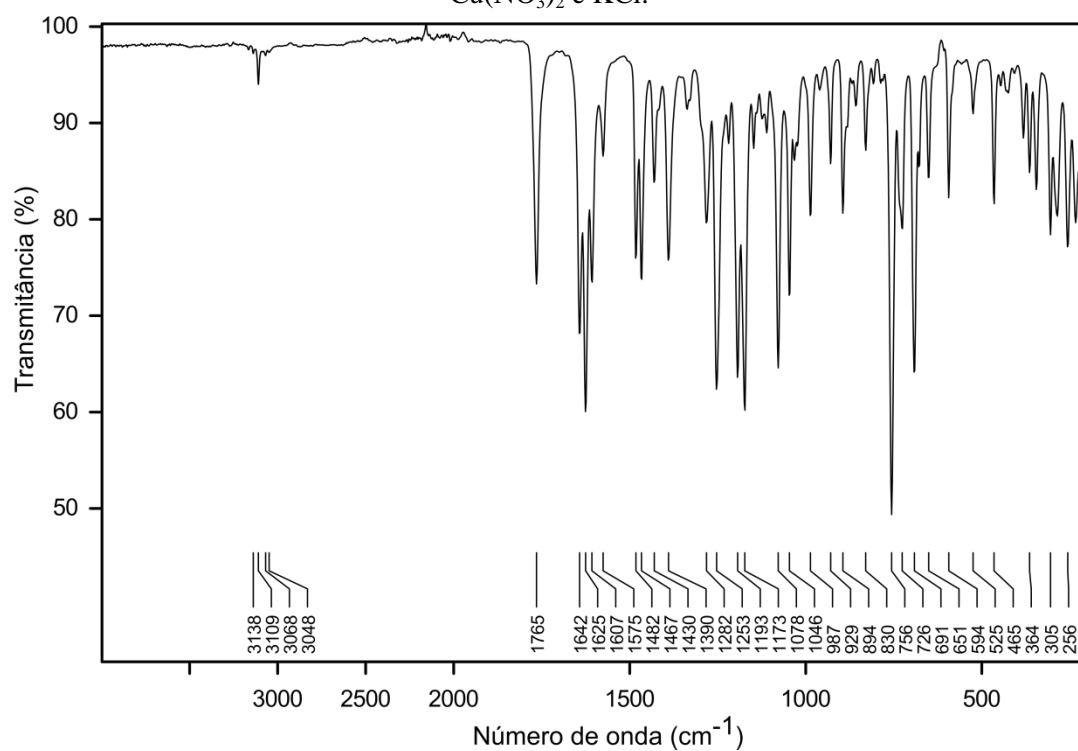
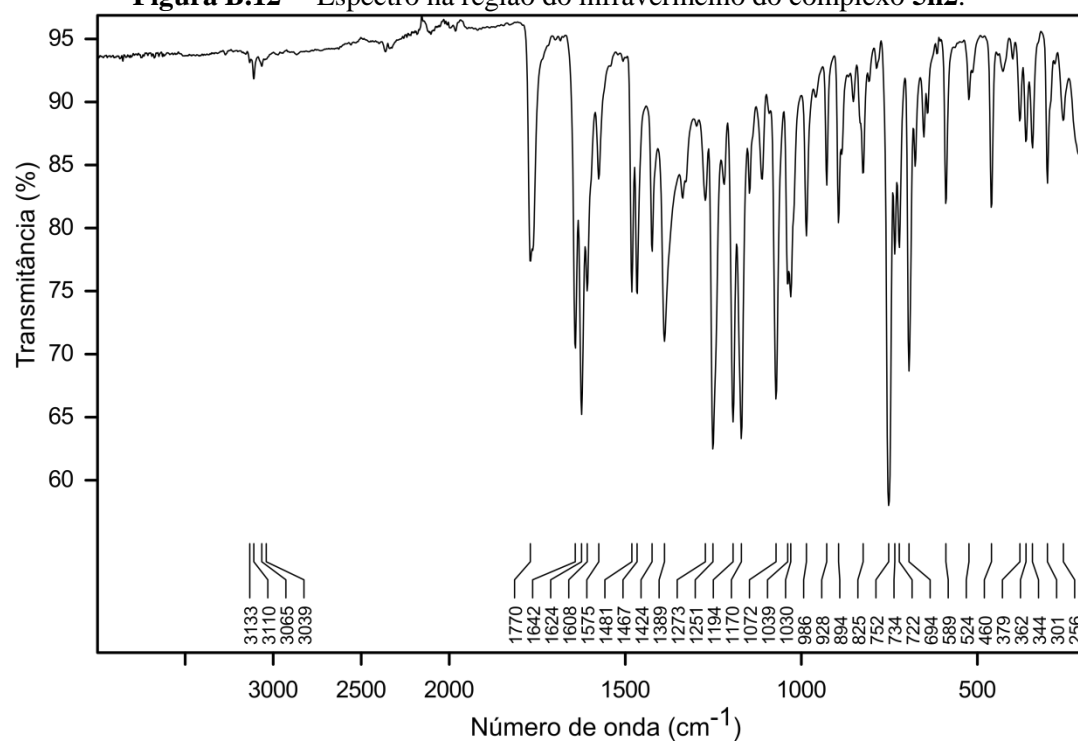
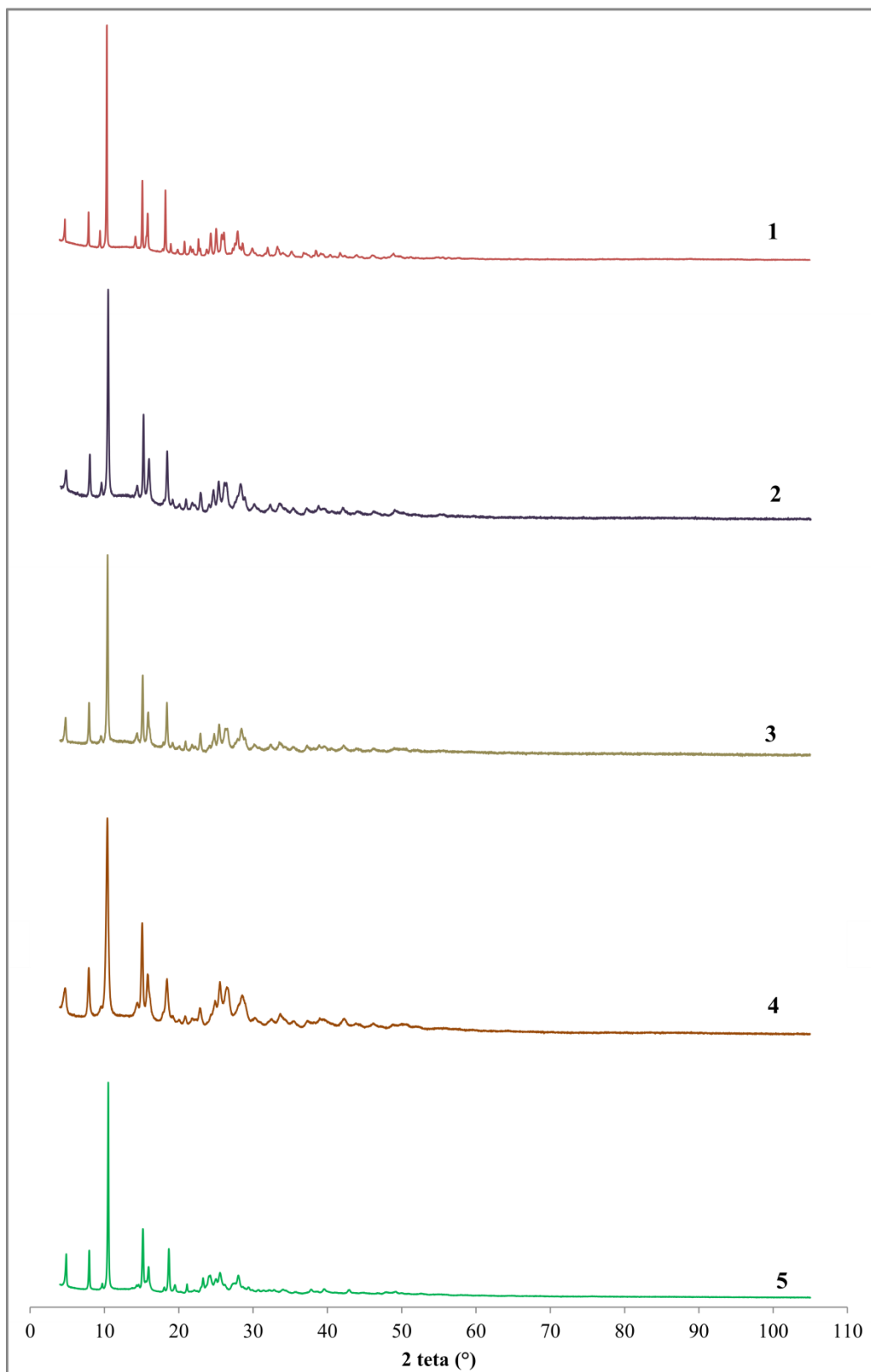


Figura B.12 — Espectro na região do infravermelho do complexo **5n2**.



ANEXO C – Difractogramas

Figura C.1 – Difractogramas das medidas de 4 a 105° em 2θ , dos compostos 1–5.

ANEXO D — Espectros de refletância difusa

Figura D.1 — Espectros de refletância difusa da N-3EC-F, e dos complexos 1–5.

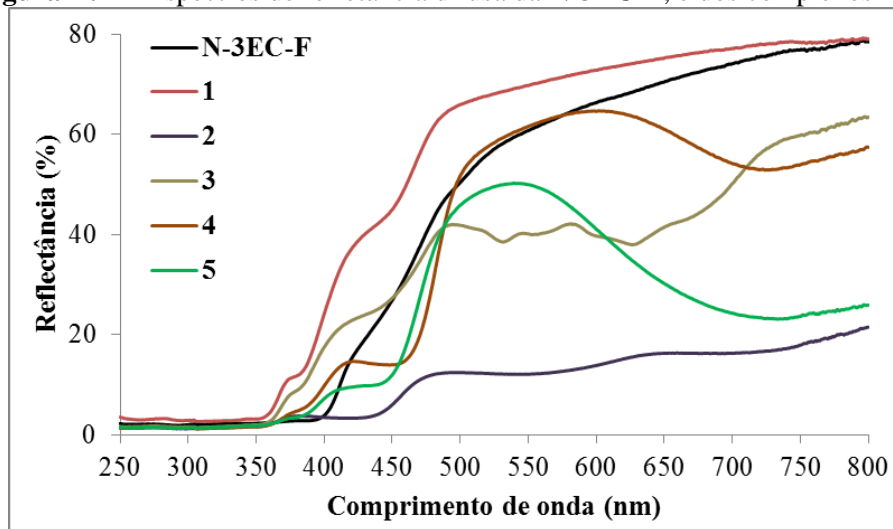
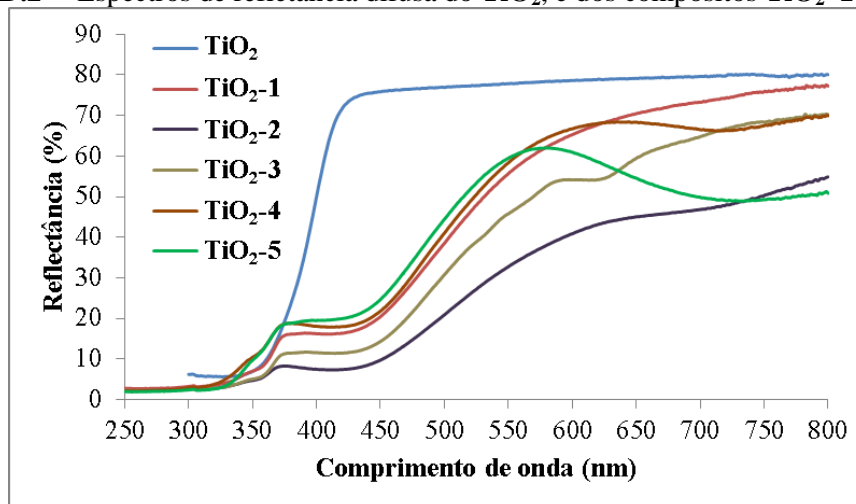
Figura D.2 — Espectros de refletância difusa do TiO_2 , e dos compostos TiO_2 -1– TiO_2 -5.

Figura D.3 — Espectros de refletância difusa da N-3EC-F, e dos complexos 5s1–5s3.

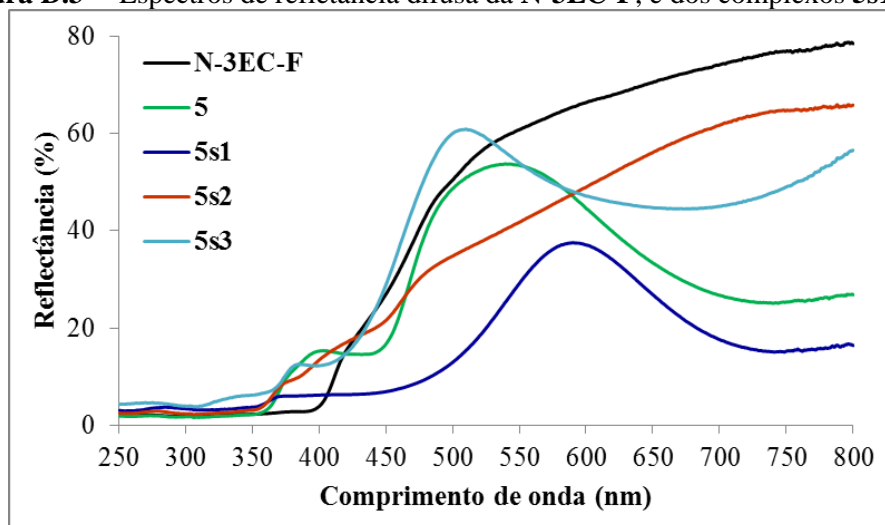


Figura D.4 – Espectros de reflectância difusa da N-3EC-F, e dos complexos 5n1–5n3.