



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO  
QUÍMICA BACHARELADO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM NOVO COMPLEXO DE ESTANHO(IV) COM  
LIGANTE HIDRAZONA**

LUCAS TORMANN DERZE

ORIENTADORA: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. CLAUDIA CRISTINA GATTO

BRASÍLIA – DF, BRASIL

1º/2022



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM NOVO COMPLEXO DE ESTANHO(IV) COM  
LIGANTE HIDRAZONA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade de Brasília como requisito parcial para conclusão do curso de Bacharelado em Química.

LUCAS TORMANN DERZE

ORIENTADORA: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. CLAUDIA CRISTINA GATTO

BRASÍLIA – DF, BRASIL

1º/2022

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, por ter possibilitado minha carreira estudantil com o menor número de empecilhos possível. Por terem liderado com exemplos cotidianos de força, gentileza, carinho, e persistência para alcançar todos os meus objetivos. Em especial, ao meu irmão Pedro, que dividiu todas as experiências universitárias ao longo da jornada, e que segue me motivando a nunca parar de aprender.

Agradeço à minha professora e orientadora, Dr<sup>a</sup> Claudia Cristina Gatto, por me receber em seu laboratório e me acompanhar na caminhada como estudante, sempre compreensível e profissional, indicando os caminhos que deveria trilhar para ser bem-sucedido.

Agradeço aos meus colegas de graduação Thaís Soares, Gabriel Santos Pessoa, Leonardo Bicalho, e a Cássia Queiroz Cavalcante, que estiveram presentes comigo desde a minha primeira visita ao Laboratório do LASIC, me incentivando, ensinando e ajudando naquilo que não era versado, e acima de tudo pela companhia ao longo da jornada.

Agradeço aos professores Carlos Kleber Zago de Andrade e Sílvia Claudia Loureiro Dias, pelas orientações e correções feitas para esse trabalho, assim como, por mostrarem, em várias oportunidades ao longo do curso de Bacharelado em Química, serem profissionais gabaritados e acessíveis.

## RESUMO

A descoberta da cisplatina como agente antitumoral marcou o ramo da biologia e da química. Instituiu linhas de pesquisas que até então não haviam sido exploradas, enriquecendo o ramo científico com novas formas de refletir sobre uma antiga patologia. Nesse sentido o interesse nas hidrazonas, que são compostos orgânicos classificadas como bases de Schiff. As hidrazonas apresentam notória flexibilidade molecular e possuem sítios doadores de elétrons que possibilitam coordenações com íons metálicos, adquirindo elevada relevância na química de coordenação e bioinorgânica. Dessa forma, este trabalho é pautado na síntese e caracterização de um complexo inédito de estanho(IV) com o ligante 2-acetipiridinisonicotinolhidrazona,  $[\text{Sn}(\text{APIH})\text{Ph}_2\text{Cl}]$ . Esse complexo teve sua estrutura cristalina elucidada e o refinamento dos dados obtido por difração de raios X de monocristal. Para complementar a caracterização, esse complexo foi submetido a análises por espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho, espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta-visível, análise elementar e espectrometria de massas. A superfície de Hirshfeld foi utilizada para verificar as interações intermoleculares e intramoleculares estabelecidas no complexo, de modo que uma maior compreensão acerca do comportamento da estrutura molecular fosse possível.

**Palavras-chave:** hidrazonas, complexo de estanho(IV), difração de raios X, superfície de Hirshfeld.

## ABSTRACT

The discovery of cisplatin as an antitumor agent marked the field of biology and chemistry. The instituted lines of research that had not been explored until then, enriched the scientific field with new ways of reflecting on an ancient pathology. In this sense, the interest is in hydrazones, which are organic compounds classified as Schiff bases. Hydrazones show remarkable molecular flexibility and have electron donor sites that allow coordination with metal ions, acquiring high relevance in coordination and bioinorganic chemistry. Thus, this work is based on the synthesis and characterization of an unprecedented complex of tin(IV) with the ligand 2-acetylpyridineisonicotinoylhydrazone,  $[\text{Sn}(\text{APIH})\text{Ph}_2\text{Cl}]$ . This complex had its crystal structure elucidated and the refinement of the data obtained by single crystal X-ray diffraction. To complement the characterization, this complex was analyzed by molecular absorption spectroscopy in the infrared region, electronic absorption spectroscopy in the ultraviolet-visible region, elemental analysis, and mass spectrometry. The Hirshfeld surface was used to verify the intermolecular and intramolecular interactions established in the complex, so that a better understanding of the behavior of the molecular structure was possible.

**Keywords:** hydrazone, tin(IV) complex, crystal structure, Hirshfeld surface.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1.</b>	Reação geral para a formação de uma imina em meio ácido.....	11
<b>Figura 1.2.</b>	Representação da estrutura geral das hidrazonas.....	12
<b>Figura 1.3.</b>	Tautomerismo ceto-enólico demonstrado pelas hidrazonas.....	12
<b>Figura 2.1.</b>	Esquema reacional da formação dos complexos organometálicos de estanho(IV).	14
<b>Figura 2.2.</b>	Representação da reação de síntese do ligante HAPIH.....	16
<b>Figura 2.3.</b>	Representação da estrutura proposta dos complexos sintetizados.....	16
<b>Figura 2.4.</b>	Representação estrutural dos ligantes H <sub>2</sub> L <sup>a</sup> , H <sub>2</sub> L <sup>b</sup> e H <sub>2</sub> L <sup>c</sup> .....	17
<b>Figura 2.5.</b>	Representação estrutural do complexo organometálico [Me <sub>2</sub> SnL <sup>c</sup> ].....	18
<b>Figura 2.6.</b>	Representação da cadeia unidimensional formada por interações $\pi \cdots \pi$ stacking..	18
<b>Figura 4.1.</b>	Esquema reacional das sínteses dos agentes complexantes HAPIH e HAPBH.....	24
<b>Figura 4.2.</b>	Esquema do mecanismo proposto na reação de síntese do ligante HAPIH.....	25
<b>Figura 5.1.</b>	Projeção ORTEP do complexo [Sn(APIH)Ph <sub>2</sub> Cl]. Elipsóides térmicas representadas a nível de 50% de probabilidade .....	28
<b>Figura 5.2.</b>	Espectro do IF-IR do ligante HAPIH.....	32
<b>Figura 5.3.</b>	Espectro de FT-IR do complexo [Sn(APIH)Ph <sub>2</sub> Cl].....	32
<b>Figura 5.4.</b>	Espectro Ultravioleta-visível em Metanol.....	33
<b>Figura 5.5.</b>	Espectro Ultravioleta-visível em DMSO.....	34
<b>Figura 5.6.</b>	Superfície de Hirshfeld mapeada na função $d_{norm}$ para o complexo [Sn(APIH)Ph <sub>2</sub> Cl] $d_{norm}$ .....	35
<b>Figura 5.7.</b>	Superfície de Hirshfeld mapeadas na função <i>shape index</i> para o complexo [Sn(APIH)Ph <sub>2</sub> Cl].....	36
<b>Figura 5.8.</b>	Representação de interações intermoleculares no complexo [Sn(APIH)Ph <sub>2</sub> Cl].....	37
<b>Figura 5.9.</b>	Gráfico de Fingerprint do [Sn(APIH)Ph <sub>2</sub> Cl].....	38

**LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 5.1.</b>	Dados cristalográficos da coleta e refinamento do complexo [Sn(APIH)Ph <sub>2</sub> Cl].....	29
<b>Tabela 5.2.</b>	Comprimentos e Ângulos de ligação do [Sn(APIH)Ph <sub>2</sub> Cl].....	30
<b>Tabela 5.3.</b>	Frequências de estiramento e deformação angular (cm <sup>-1</sup> ).....	31
<b>Tabela 5.4.</b>	Interações e suas respectivas contribuições para a estrutura.....	37

**LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS**

Me	Metila
DMF	N,N-dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
p.f	Ponto de fusão
HAPBH	2-acetilpiridinabenzolhidrazona
HAPIH	2-acetilpiridinisonicotinohidrazona
FT-IR	Infravermelho por transformada de Fourier
$\nu$	Estiramento
$\delta$	Deslocamento químico

## SUMÁRIO

<b>RESUMO</b> .....	4
<b>ABSTRACT</b> .....	5
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	6
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	7
<b>LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS</b> .....	8
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	10
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	13
2.1. Estanho.....	14
2.2. Hidrazonas.....	16
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	20
<b>4. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	22
4.1. Materiais e Métodos.....	23
4.2. Síntese dos ligantes hidrazona e seus complexos de Estanho.....	23
4.2.1. Síntese do ligante HAPBH.....	24
4.2.2. Síntese do ligante HAPIH.....	24
4.2.2. Síntese do complexo [Sn(APIH)Ph <sub>2</sub> Cl].....	25
4.3. Caracterização.....	25
4.3.1. Difração de Raios X de monocristal.....	26
4.3.2. Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (IV) .....	26
4.3.3. Espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta-visível (UV-Vis).....	26
4.3.4. Análise elementar (CHN) .....	26
4.3.5. Ponto de fusão(p.f.).....	26
4.3.6. Cálculos e Programas Computacionais.....	26
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	27
5.1. Caracterização estrutural do complexo [Sn(APIH)Ph <sub>2</sub> Cl].....	28
5.2. Análise de espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	30
5.3. Análise de espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultra-violeta visível.....	32
5.4. Superfície de Hirshfeld.....	34
<b>6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS</b> .....	38
<b>7. REFERÊNCIAS</b> .....	40

## ***1. INTRODUÇÃO***

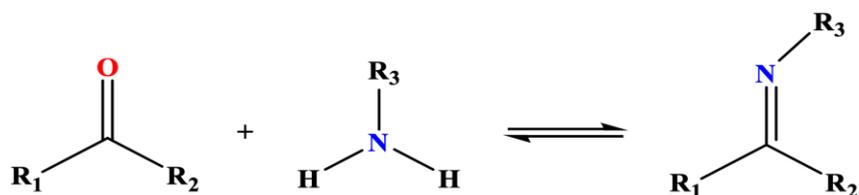
## 1. INTRODUÇÃO

A Química Bioinorgânica é a área da química inorgânica que explora as interações de compostos inorgânicos nos organismos dos seres vivos. É um ramo interdisciplinar que envolve química, medicina e biologia, e tem como objetivo descobrir e compreender as funções, aplicações e mecanismos de ação de moléculas inorgânicas biologicamente ativas, além de buscar o desenvolvimento de novos agentes terapêuticos para o tratamento de diversas doenças. Esse campo da ciência obteve um grande destaque social no início e na metade do século XX. A descoberta de novos compostos de arsênio, pelo químico Paul Ehrlich, serviu de inspiração para o desenvolvimento de medicamentos para o tratamento de sífilis, e a síntese do complexo *cis*-diaminodichloridoplatina(II) utilizada no tratamento do câncer, em 1960 por Barnett Rosenberg e colaboradores, revolucionou o campo científico. Constatou-se que a cisplatina possuía grande eficiência como agente antitumoral, entretanto, a administração desse tipo de medicamento mesmo com sua ação comprovada, traz consigo efeitos colaterais que limitam o uso desse quimioterápico.

Os compostos organometálicos possuem uma ligação direta entre um metal e um átomo de carbono de um grupo orgânico, esse tipo de ligação permite a um organismo vivo rotas metabólicas que sem a presença do centro metálico estariam obstruídas ou com sua cinética limitada. Além disso, outro fator de estudo importante desses compostos é a seletividade e a citotoxicidade dessas moléculas para com o organismo. Diante da magnitude de possibilidades, os compostos organoestânicos têm-se mostrado candidatos promissores devido suas aplicações e interações no organismo. Kai e colaboradores em pesquisa publicada no ano de 2017 apresentaram compostos organoestânicos que apresentam alta seletividade em seus sítios de atuação e citotoxicidade reduzida (KAI, 2017).

Por outro lado, as bases de Schiff formam uma grande classe de compostos orgânicos que se caracterizam pela presença de um grupo imínico ( $R_2C=NR'$ ) e levam esse nome devido ao estudo desses compostos pelo químico alemão Hugo Schiff. Esses compostos são geralmente obtidos através de reações de condensação de grupos amina e compostos carbonílicos, conforme reação geral demonstrada na Figura 1.1.

**Figura 1.1.** Reação geral para a formação de uma imina em meio ácido, onde os grupos  $R_1$ ,  $R_2$  ou  $R_3$  podem ser hidrogênio, grupo alquila ou arila.

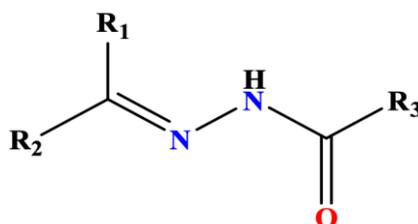


Dentro da classe das bases de Schiff destacam-se as tiosemicarbazonas, semicarbazonas e as hidrazonas. Esses compostos são considerados bons agentes complexantes por possuir em sua estrutura molecular átomos doadores de elétrons como oxigênio, nitrogênio ou enxofre, cada qual com distintas aplicações no campo biológico. Devido à presença de heteroátomos em suas estruturas moleculares e a possibilidade de compartilhar elétrons com metais, os compostos resultantes são bastante estáveis (MANJU et al., 2014).

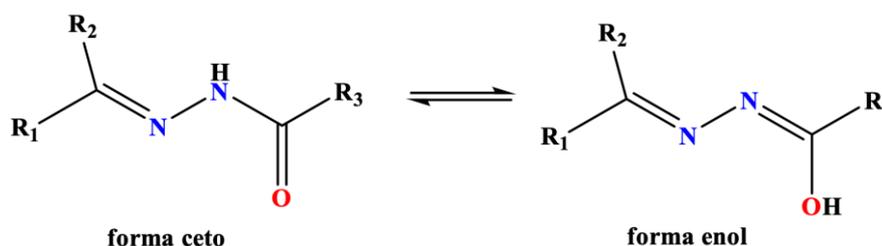
As hidrazonas, que serão objeto de estudo deste trabalho (Figura 1.2), são compostos de elevada estabilidade e capacidade quelante. São obtidos a partir da reação de condensação entre uma hidrazida ou hidrazina e uma cetona ou aldeído, podendo ocorrer em meio ácido, básico ou neutro. São versáteis em sua aplicação por possuírem flexibilidade estrutural, sistema  $\pi$  conjugado, a capacidade de apresentar tautomerismo ceto-enólico (Figura 1.3) e exibir diferentes sítios de coordenação, atuando como ligantes neutros ou aniônicos. Estudos apontam que complexos organoestânicos derivados de ligantes hidrazona são bons candidatos à agentes anticancerígenos já que possuem maior chance de entregar o medicamento em regiões específicas, incluindo regiões com tecido tumoral e trombose. (DEVI, 2022).

**Figura 1.2.** Representação da estrutura geral das hidrazonas.

$R_1, R_2$  ou  $R_3$  podem ser hidrogênio, grupo alquila ou arila.



**Figura 1.3.** Tautomerismo ceto-enólico demonstrado pelas hidrazonas.



Tendo em vista a potencialidade de aplicação de hidrazonas e de complexos de estanho, seus aspectos históricos, e os artigos estudados, esse trabalho tem como objetivo principal sintetizar e caracterizar novos compostos organoestânicos derivado de hidrazonas.



## ***2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA***

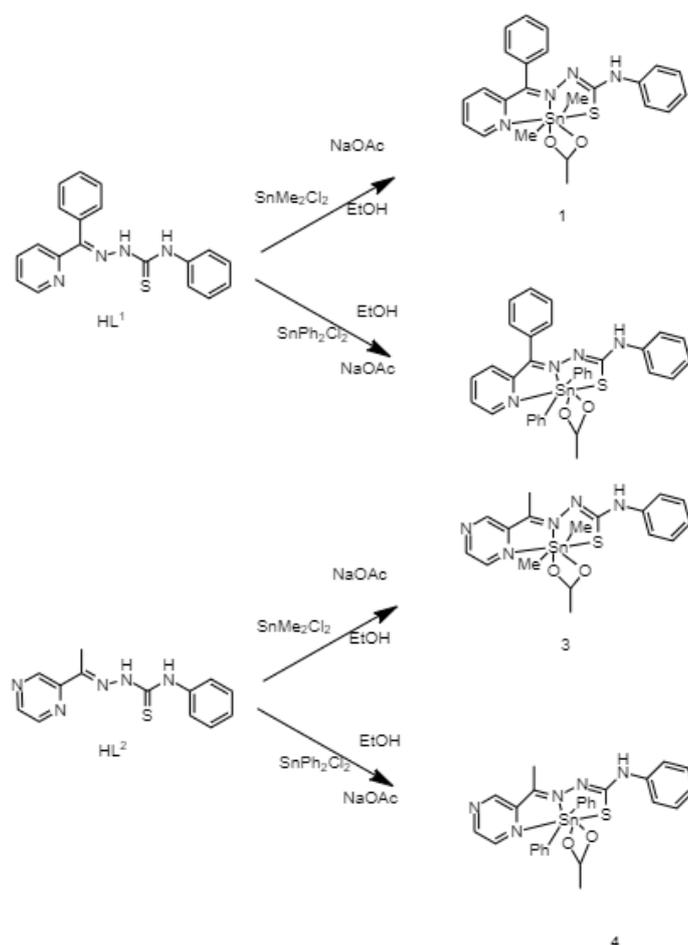
## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Estanho

Em 2014 Manju *et al.*, realizaram um estudo sobre a química de coordenação de complexos organoestânicos formados a partir de bases de Schiff do tipo tiossemicarbazonas. É reportado que complexos organoestânicos possuem um variedade de aplicações biológicas. Exemplos já descritos na literatura incluem atividade anti-microbiana, anti-inflamatória, bactericida, antifúngica e antituberculosa.

Neste estudo foram sintetizados quatro complexos de estanho(IV) a partir da reação de 2-amino-4-R-fenol (R = H, Me, Cl, NO<sub>2</sub>), 2-piridinocarboxiladeído e óxidos dimetil, dibutil e difenil estanho, conforme representados na Figura 2.1. Observa-se nos complexos formados que os ligantes do tipo tiossemicarbazonas atuam de maneira tridentada e monodesprotonada. Os poliedros de coordenação se encontram com número de coordenação seis ou sete, gerando uma geometria octaédrica ou geometria bipirâmide trigonal distorcida, respectivamente para o Sn(IV). Grupos metila ou fenila e íons cloreto ou acetato completam a esfera de coordenação.

**Figura 2.1.** Esquema reacional da formação dos complexos organometálicos de estanho(IV) com tiossemicarbazonas. (Fonte: adaptada de MANJU, 2014)



Para a determinação das estruturas moleculares, a principal técnica empregada foi a difração de raios X em monocristal, no qual foi possível determinar os comprimentos e ângulos de ligação, bem como, o sistema cristalino que os complexos se apresentam e suas respectivas classes de simetria.

Complexos derivados de difenilestanho(IV) apresentaram atividade inibitória gram-positiva nas espécies de bactérias (*B. subtilis* e *S. aureus*) e gram-negativa nas espécies (*E. coli* e *P. aeruginosa*). Destaca-se ainda que os complexos derivados de difenilestanho(IV) apresentaram-se menos tóxicos que os demais complexos diorganoestânicos.

A espectroscopia eletrônica dos ligantes e dos complexos metálicos verificou atribuições de bandas e as geometrias propostas. Os ligantes apresentam picos significativos em 448 nm, 380 nm e 259 nm. Às bandas mais fortes, que não são afetadas significativamente pela quelação, são atribuídas a transição  $\pi-\pi^*$  imínica e ao benzeno  $\pi-\pi^*$  e a terceira banda é atribuída a transição  $n-\pi^*$ . Nos complexos metálicos essas bandas apresentam-se em frequências maiores e os autores conferem essa mudança ao par de elétrons doados pelos átomos de nitrogênio dos ligantes.

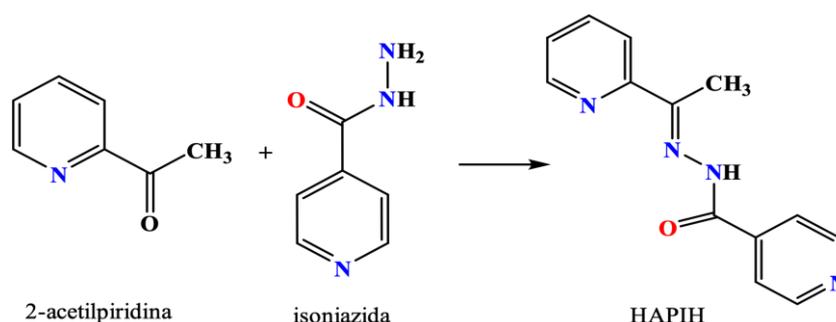
Os ligantes e complexos foram caracterizados também por espectroscopia na região do infravermelho. Os ligantes livres apresentaram banda de absorção em  $1650\text{ cm}^{-1}$  representativo do  $\nu(\text{C}=\text{N})$ . A banda de absorção do anel de tiazol ( $-\text{C}=\text{N}$ ) foi identificada na faixa de  $1600\text{-}1610\text{ cm}^{-1}$ , a vibração característica do anel de tiazol foi identificada em  $2600\text{ cm}^{-1}$  e o  $\nu(\text{C-S-C})$  presente no ligante livre foi identificado em  $705\text{ cm}^{-1}$ . A formação das bases de Schiff [*o-vanillidene-2-aminobenzothiazole*] é identificada pela ausência dos picos característicos de  $\nu(\text{C}=\text{O})$  e  $\nu(\text{NH}_2)$  no espectro do ligante. As bandas na região  $500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  foram identificadas como  $\nu(\text{Sn-O})$ . Foi observada uma banda única de  $\nu(\text{Sn-C})$  em  $550\text{ cm}^{-1}$  no espectro dos complexos derivados de dimetilestanho(IV). As bandas em  $550\text{-}560\text{ cm}^{-1}$  foram identificadas como sendo a ligação Sn-O. A banda em  $450\text{-}500\text{ cm}^{-1}$  é representativa da ligação Sn-N. Para compostos derivados de estanho as bandas em  $299\text{-}305\text{ cm}^{-1}$  e  $440\text{-}460\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídos aos estiramentos  $\nu(\text{Sn-Cl})$  e  $\nu(\text{Sn-S})$ , respectivamente.

Os dados espectroscópicos sugerem que as bases de Schiff são completamente desprotonadas e se coordenam de maneira tridentada com o estanho via os átomos de oxigênio enólicos e fenólicos e ao átomo de nitrogênio. De 60-150 ppm para uma variação do número de coordenação do estanho de quatro para cinco e de 130-200 ppm para variações no número de coordenação do estanho de cinco para seis. As respostas para R = (Ph e Bu) em RMN de  $^{119}\text{Sn}$  se apresentam em frequências maiores do que aquelas normalmente encontradas em complexos hexacoordenados de fenil e butil derivados de estanho, o que sugere que em clorofórmio o aduto dissocia-se parcialmente e perde a estrutura hexacoordenada, embora a presença de um sinal único para o ligante nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  indique que os ligantes livre e coordenados estejam envolvidos em rápidas trocas de interação.

## 2.2. Hidrazonas

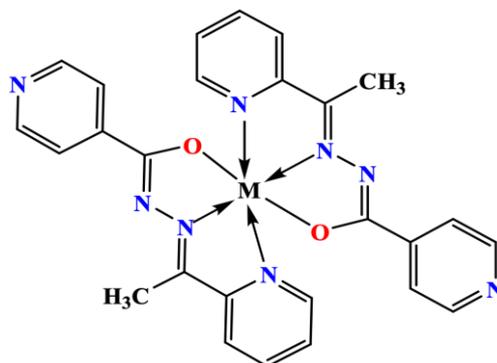
Em 2020, Dhanalakshmi Dornala *et al.* realizaram um estudo sobre a atividade antimicrobiana de compostos derivados de isoniazida. O seu uso em tratamento de tuberculose é bastante detalhado e conhecido pela literatura, possuindo múltiplas aplicações biológicas e farmacológicas. Essa classe de hidrazonas tem atraído a atenção da química medicinal pela característica do composto de quebrar a membrana celular de bactérias, resultando em morte celular. O ligante 2-acetilpiridinaisonicotinohidrazona (HAPIH) foi preparado a partir de quantidades equimolares de 2-acetilpiridina e isoniazida em etanol e a reação foi deixada em refluxo por um período de 3 horas, conforme representado na Figura 2.2. Rendimento: 82%. Ponto de fusão: 163°C-164 °C.

**Figura 2.2.** Representação da reação de síntese do ligante HAPIH. (Fonte: adaptada de DORNALA, 2021)



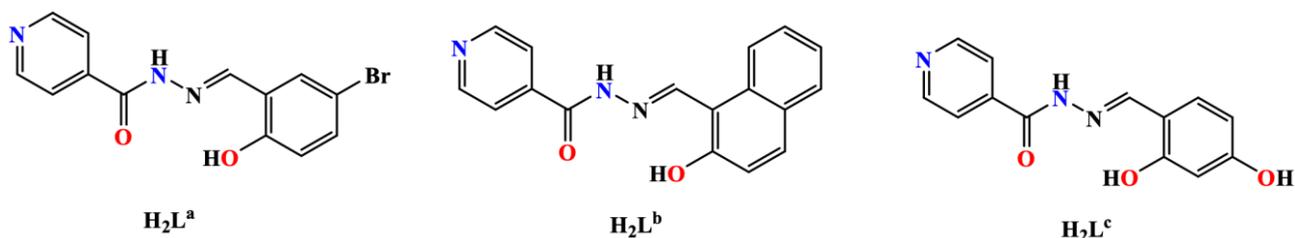
Complexos de cobre, cobalto, níquel e zinco foram sintetizados a partir de sais de cloretos dos respectivos metais com o ligante HAPIH na proporção de 2:1 em etanol sob refluxo. A fim de aferir a condutividade molar os complexos sintetizados foram testados em N,N-dimetilformamida (DMF) e além disso os compostos obtidos também foram caracterizados por espectrometria de massas e espectroscopia vibracional na região do infravermelho. Os autores relatam a hidrazona atuando como um ligante tridentado e monodesprotonado, como representado na Figura 2.3.

**Figura 2.3.** Representação da estrutura proposta dos complexos sintetizados, sendo M = Co(II), Ni(II), Cu(II) ou Zn(II). (Fonte: adaptada de DORNALA, 2021)



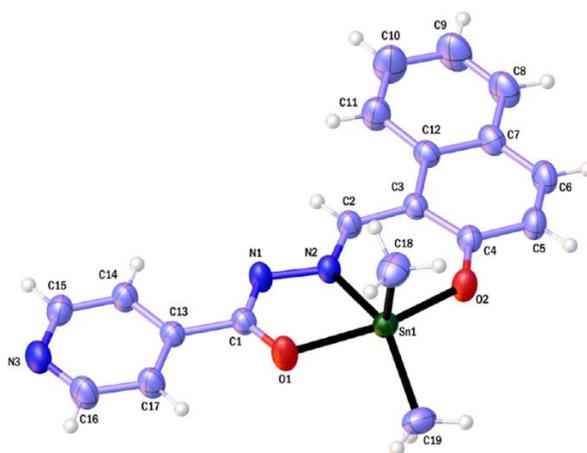
Em 2014, Sedaghat *et al.* sintetizaram complexos orgânoestânicos de fórmula  $R_2SnL$  ( $L = L^a$ :  $R = Me$  (1),  $Ph$  (2) ;  $L = L^b$ :  $R = Me$  (3),  $Ph$  (4);  $L = L^c$ :  $R = Me$  (5),  $Ph$  (6),  $Bu$  (7)) ao reagir os ligantes hidrazona  $N$ -(5-bromo-2-hidroxibenzilideno) isonicotinohidrazida ( $H_2L^a$ ),  $N$ -((2-hidroxinaftal-1-il)metileno) isoniazida ( $H_2L^b$ ) e  $N$ -(2,4-dihidroxibenzilideno) isonicotinohidrazida ( $H_2L^c$ ) com cloreto de diorganoestanho(IV). Todos os ligantes foram preparados a partir de partes equimolares de isoniazida e o aldeído correspondente dissolvidos em etanol e deixados em refluxo por um período de 4 horas e estão representados na Figura 2.3. Os compostos foram avaliados sob análise elemental, espectroscopia no infravermelho, RMN de  $^1H$  e  $^{119}Sn$  e as estruturas  $H_2L^a$ ,  $H_2L^b$  foram confirmadas a partir de difração de raios X.

**Figura 2.4.** Representação estrutural dos ligantes  $H_2L^a$ ,  $H_2L^b$  e  $H_2L^c$ . (Fonte: adaptada de SEDAGHAT, 2014)



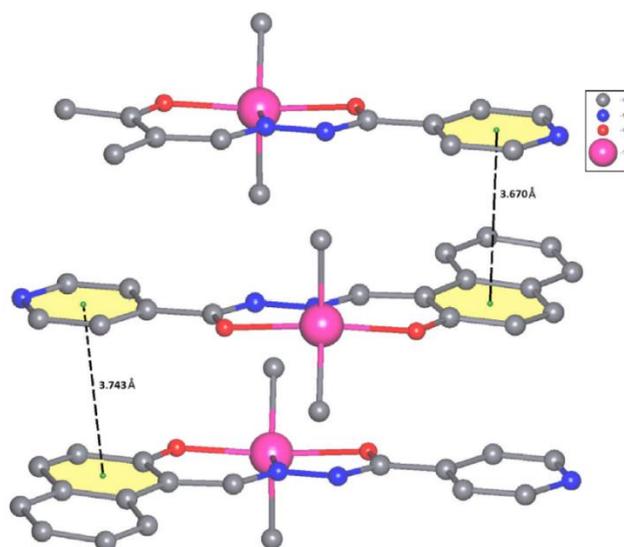
Na Figura 2.5 encontra-se a representação estrutural do complexo  $[Me_2SnL^c]$  onde é possível observar que o ligante  $H_2L^c$  se coordena ao átomo de estanho na forma tridentada e duplamente desprotonada. O poliedro de coordenação para o centro metálico apresenta número de coordenação igual a cinco e encontra-se bem distorcido apresentando uma geometria mais próxima de uma geometria pirâmide de base quadrada. Além da hidrazona tridentada o átomo de  $Sn(IV)$  ainda se coordena a dois grupos metilas.

**Figura 2.5.** Representação estrutural do complexo organometálico  $[Me_2SnL^c]$ . (Fonte: SEDAGHAT, 2014)



Interessantemente são observadas a formação de interações do tipo  $\pi \cdots \pi$  stacking entre os anéis aromáticos da piridina e do naftaleno na estrutura do complexo  $[\text{Me}_2\text{SnL}^c]$ , com distâncias de 3,670 e 3,743 Å. Essas interações são importantes na formação da rede cristalina e formam uma cadeia unidimensional como pode ser observada na Figura 2.6.

**Figura 2.6.** Representação da cadeia unidimensional complexo  $[\text{Me}_2\text{SnL}^c]$  formada por interações  $\pi \cdots \pi$  stacking (linhas pontilhadas). (Fonte: SEDAGHAT, 2014)



Neste estudo, as hidrazonas atuaram como ligantes tridentados dibásicos em sua forma enol e estão coordenados pelos átomos de oxigênio enolato e fenolato e o átomo de nitrogênio imínico. A atividade antibacteriana dos ligantes e dos complexos foi avaliada frente a bactérias gram-positiva (*B. Subtilis* e *S aureus*) e gram-negativa nas espécies de bactérias (*E.coli* e *Auriginosa*) e comparadas a medicamentos comuns onde os complexo do tipo  $\text{R}_2\text{SNL}^c$  apresentaram maior atividade antibacteriana.

### ***3. OBJETIVOS***

### 3. OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo geral a síntese e caracterização de novos complexos organoestânico derivado de ligantes hidrazona, visando contribuir para o maior entendimento acerca da química de coordenação e química bioinorgânica de complexos de estanho com bases de Schiff.

Para tanto, os seguintes objetivos específicos foram:

- I. Sintetizar bases de Schiff derivadas de hidrazidas e 2-acetilpiridina para agir como agentes complexantes;
- II. Testar a reatividade dos ligantes sintetizados com diferentes sais de estanho para a formação de novos complexos;
- III. Elucidar as estruturas cristalinas dos complexos sintetizados usando a técnica de difração de raios X de monocristal;
- IV. Identificar e analisar a formação de interações inter e intramoleculares que possam influenciar no empacotamento do retículo cristalino dos compostos obtidos;
- V. Utilizar técnicas espectroscópicas e físico-químicas para corroborar com as estruturas elucidadas.

## ***4. PARTE EXPERIMENTAL***

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1. Materiais e Métodos

Para a síntese dos agentes complexantes serão utilizados os seguintes reagentes:

- 2-acetilpiridina
- Benzoilhidrazida
- Isonicotinohidrazida

Estes reagentes foram adquiridos da Sigma-Aldrich, assim como os sais de estanho(II) e estanho(IV), sendo eles:

- Tricloreto de fenilestanho –  $\text{PhSnCl}_3$
- Dicloreto de difenilestanho –  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$
- Cloreto de trifenilestanho -  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$
- Cloreto de estanho(II) -  $\text{SnCl}_2$
- Cloreto de estanho(IV) -  $\text{SnCl}_4$
- Dicloreto de dimetilestanho -  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$
- Tricloreto de metilestanho -  $\text{MeSnCl}_3$

Os solventes usados na síntese dos ligantes e dos complexos, nas recristalizações e nas análises de espectroscopia eletrônica foram obtidos pela Vetec e encontram-se listados abaixo:

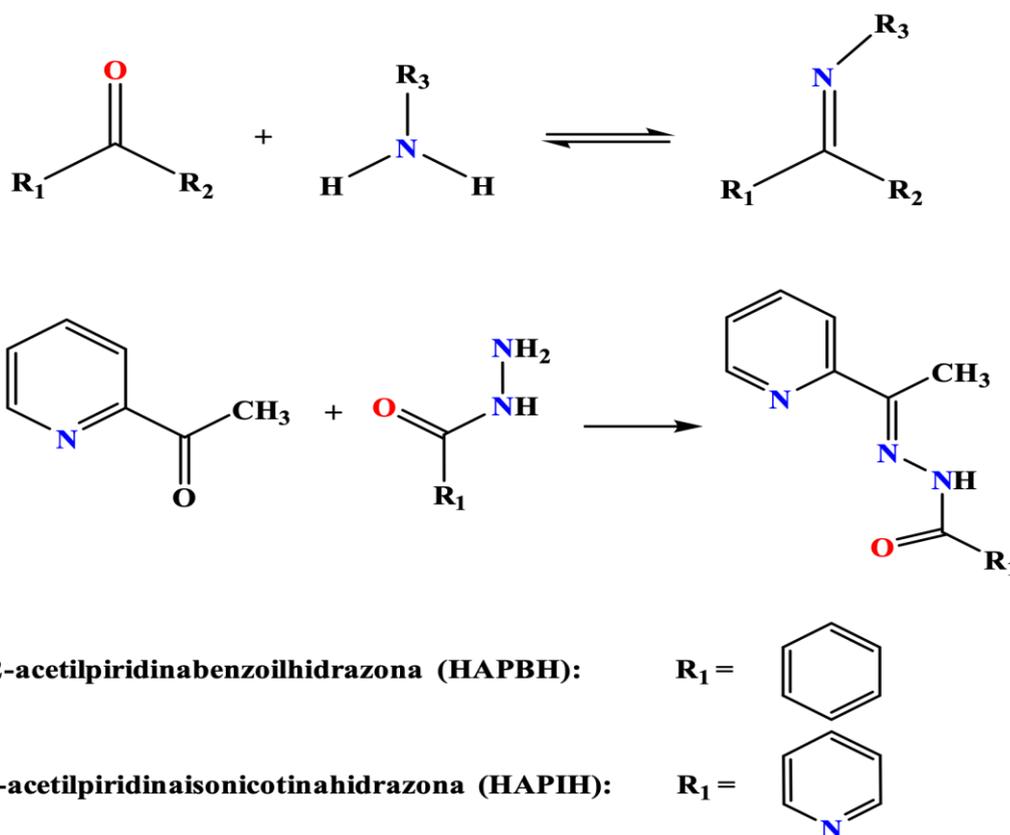
- Metanol –  $\text{CH}_3\text{OH}$
- Etanol 95% -  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
- Acetonitrila –  $\text{CH}_3\text{CN}$
- N,N-dimetilformamida (DMF) –  $(\text{CH}_3)_2\text{NCOH}$
- Dimetilsulfóxido - (DMSO) -  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$

Os materiais utilizados não necessitaram de purificação prévia, somente de armazenamento e manuseio adequados.

### 4.2. Síntese dos ligantes hidrazona e seus complexos de Estanho

Neste trabalho foram sintetizados duas hidrazonas conforme representado na Figura 4.1. A partir destes agentes complexantes foram feitas várias reações de complexação com sais de estanho(II) e (IV), porém apenas um complexo foi obtido com sucesso e foi possível caracterizá-lo.

**Figura 4.1.** Representação da síntese dos agentes complexantes utilizados nesse trabalho.



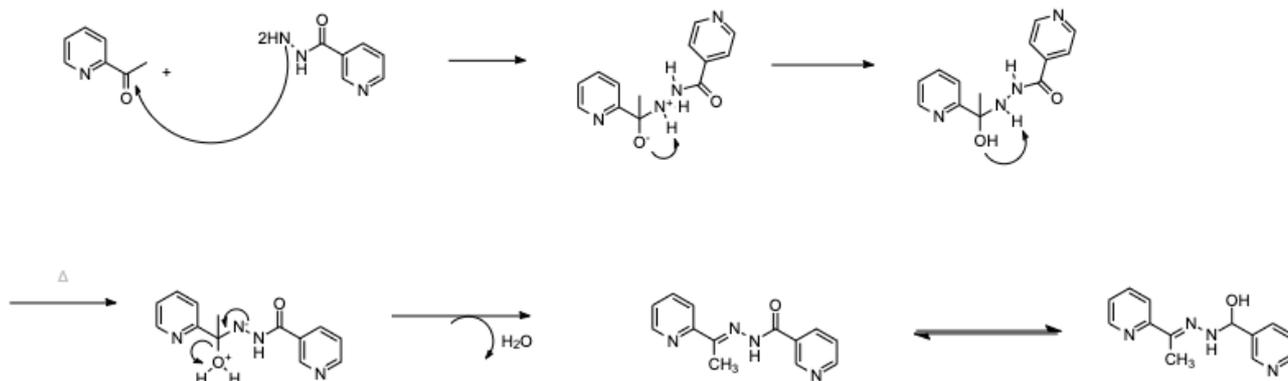
#### 4.2.1. Síntese do ligante 2-acetilpiridinabenzoilhidrazona (HAPBH)

A síntese do ligante 2 acetilpiridinabenzolhidrazona (HAPBH) foi realizada em um balão de fundo redondo a partir da solubilização de 2 mmol de bezoilhidrazida (282 mg) em 20 mL de etanol e posterior adição de 1,783 mmol de 2-acetilpiridina (0,2 mL). A reação permaneceu sob refluxo por 3 horas obtendo-se ao final um sólido cristalino branco que foi filtrado e seco. Rendimento 448,7 mg (94%). Ponto de fusão: 148 °C–149 °C. Análise Elementar (%) para C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O: C 70,28; H 5,48; N 17,56 (valores calculados); C 68,69; H 5,25; N 17,17 (valores obtidos).

#### 4.2.2. Síntese do ligante 2-acetilpiridinaisonicotinohidrazona (HAPIH)

A síntese do ligante 2 acetilpiridinaisonicotinohidrazona (HAPIH) foi realizada em um balão de fundo redondo a partir da solubilização de 2 mmol de isoniazida (274,28 mg) em 20 mL de etanol e posterior adição de 1,783 mmol de 2-acetilpiridina (0,2 mL). A reação permaneceu sob refluxo por 3 horas obtendo-se ao final um sólido branco que foi filtrado e seco. Rendimento 439,1 mg (92%). Ponto de fusão: 163 °C–164 °C. Análise Elementar (%) para C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O: C 64,99; H 5,03; N 23,32 (valores calculados); C 66,36; H 4,88; N 24,32 (valores obtidos).

**Figura 4.2.** Esquema do mecanismo proposto na reação de obtenção do ligante HAPIH.



#### 4.2.3. Síntese do complexo [Sn(APIH)Ph<sub>2</sub>Cl]

A síntese do complexo [Sn(APIH)Ph<sub>2</sub>Cl] foi realizada a partir de 0,1 mmol (34,4 mg) de Ph<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> (343,824 g/mol) solubilizado em 5 mL de etanol e 0,1 mmol (24 mg) de HAPIH (240,27 g/mol) solubilizado em 5 mL de etanol. Após o preparo das soluções, verteu-se o conteúdo em um balão de fundo redondo. A mistura amarelada foi mantida sob sistema de refluxo por 2 horas, em uma temperatura de aproximadamente 120° C. Obteve-se ao final uma solução de cor amarelada(forte) que foi deixada para evaporação a temperatura ambiente. Os cristais de coloração amarela foram isolados, secos e submetidos a diferentes caracterizações por análise. Rendimento: 44,3 mg (81%). Ponto de fusão: 179 °C-180 °C. Análise Elementar (%) para C<sub>25</sub>H<sub>21</sub>ClN<sub>4</sub>OSn: C 54,83; H 3,87; N 10,23 (valores calculados); C 58,45; H 3,86; N 11,38 (valores obtidos).

### 4.3. Caracterização

Os produtos obtidos foram caracterizados por diferentes técnicas de análise, entre elas destacam-se:

#### 4.3.1. Difração de Raios X de Monocristal

Utilizou-se para a investigação da estrutura cristalina dos compostos sintetizados. Essa técnica consiste na emissão e difração dos raios X no monocristal. A partir da difração é possível saber o comprimento das ligações, ângulos das mesmas e a posição dos átomos na estrutura. O equipamento pertencente ao Instituto de Química da Universidade de Brasília (IQ-UnB) é um difratômetro SMART APEX CCD (Charged Coupled Device Detector Bruker) com monocromador de grafite, que tem uma fonte de radiação de Mo-K $\alpha$  (0,71073 Å).

#### 4.3.2. Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (IV)

Utilizou-se para detecção de grupos funcionais na molécula e auxiliar na elucidação da estrutura. As ligações vibram quando absorvem ondas no infravermelho e as vibrações em

frequências específicas caracterizam os grupos funcionais. O equipamento pertencente ao IQ-UnB é um espectrômetro FT-IR, que se utiliza na região  $4000\text{ cm}^{-1}$ -  $400\text{ cm}^{-1}$ .

#### **4.3.3. Espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)**

Utilizou-se para estudar a transição eletrônica dos compostos obtidos quando estes absorvem uma radiação na faixa do ultravioleta-visível. O solvente usado na reação de síntese será usado para a análise. O equipamento pertencente ao IQ-UnB é um espectrofotômetro Agilent HP 8453.

#### **4.3.4. Análise Elementar CHN**

Foi utilizada para avaliar o teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio na molécula. O equipamento pertencente ao IQ-UnB é um Perkin Elmer/Series II 2400 analyser.

#### **4.3.5. Ponto de fusão (p.f.)**

Foi utilizada para determinar a pureza dos compostos sintetizados através do ponto de fusão. O equipamento pertencente ao Laboratório de Síntese Inorgânica e Cristalografia (LASIC) da UnB é um MQAPF-302 da Micro Química.

#### **4.3.6. Cálculos e Programas Computacionais**

Os programas Olex2, SHELX-97 e SHELXL-2018 foram utilizados para definir os valores, as imagens da estrutura molecular e o refinamento dos dados gerados pela difração de raios X de monocristal. Para a análise do mapa eletrostático e da superfície de Hirshfeld será utilizado o programa CrystalExplorer.

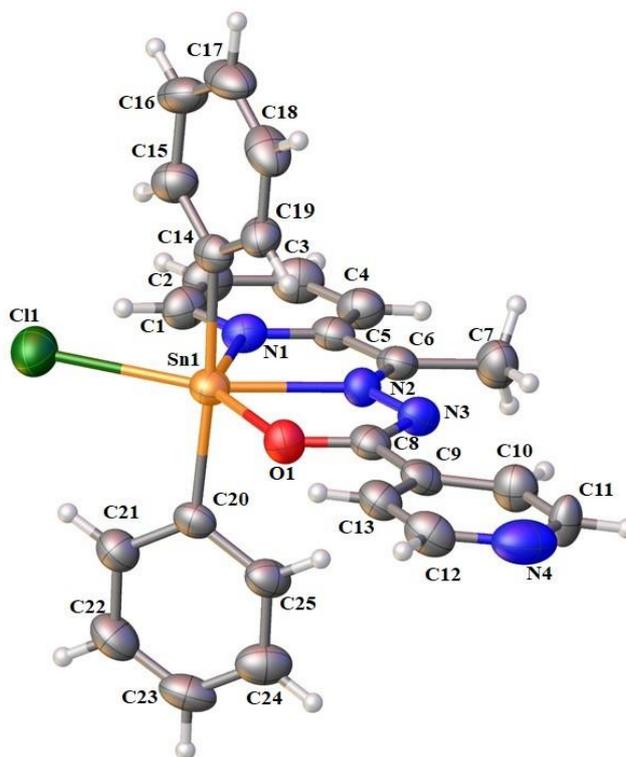
## ***5. RESULTADOS E DISCUSSÃO***

## 5. Resultados e Discussão

Foram sintetizados dois ligantes hidrazonas e a partir deles realizadas várias reações de complexação, porém de acordo com os resultados obtidos até o momento, serão apresentados e analisados aqui os compostos HAPIH e  $[\text{Sn}(\text{APIH})\text{Ph}_2\text{Cl}]$ . Eles foram submetidos a análise espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta-visível e espectroscopia vibracional na região do infravermelho. Com os dados obtidos por meio dessas técnicas, foi possível comparar o ligante e seu complexo metálico. Além de todas essas análises também foi possível a elucidação estrutural do complexo por meio da técnica de difração de raios X de monocristal e o estudo de suas interações através de técnicas computacionais de superfície de Hirshfeld.

### 5.1. Caracterização química e estrutural do complexo $[\text{Sn}(\text{APIH})\text{Ph}_2\text{Cl}]$

Por meio do refinamento de dados obtidos pela técnica de difração de raios X de monocristal, observou-se que o complexo  $[\text{Sn}(\text{APIH})\text{Ph}_2\text{Cl}]$  cristaliza no sistema cristalino ortorrômbico e grupo espacial  $P2_12_12_1$ . Na Figura 5.1 encontra-se a projeção ORTEP do complexo obtido após os cálculos e refinamentos adequados, apresentando todos os átomos numerados, com exceção dos átomos de hidrogênio.



**Figura 5.1.** Projeção ORTEP do complexo  $[\text{Sn}(\text{APIH})\text{Ph}_2\text{Cl}]$ . Elipsóides térmicas representadas a nível de 50% de probabilidade.

Observa-se que o átomo de Sn(IV) encontra-se com uma geometria espacial do tipo octaédrica, se coordenando a uma molécula da hidrazona tridentada e monodesprotonada, a um íon cloreto e a duas fenilas.

Através da análise de difração de raios X de monocristal foi possível calcular os ângulos, os comprimentos de ligação e as posições dos átomos na molécula. Na Tabela 5.1 observam-se os dados da coleta e refinamento da análise de raios X do complexo sintetizado.

**Tabela 5.1.** Dados cristalográficos da coleta e refinamento do complexo [Sn(APIH)Ph<sub>2</sub>Cl].

Fórmula molecular	C <sub>25</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>4</sub> OSn
Massa molecular(g.mol <sup>-1</sup> )	547,63
Sistema cristalino	Ortorrômico
Grupo Espacial	<i>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub></i>
Parâmetros de cela	
a (Å)	9,418(8)
b (Å)	15,409(12)
c (Å)	17,553(2)
Volume/ Å <sup>3</sup>	2547,4(4)
Z	4
Densidade (g.cm <sup>-3</sup> )	1,428
Coefficiente linear de absorção μ (mm <sup>-1</sup> )	1,13
F(000)	1096,0
Tamanho do cristal (mm <sup>3</sup> )	0,167 x 0,244 x 0,382
Índices de varredura	-11 ≤ h ≤ 11 0 ≤ k ≤ 18 -21 ≤ l ≤ 21
Número de reflexões coletadas/independentes	59414/4720
Dados/Parâmetros	4720/291
Qualidade de ajuste em F <sup>2</sup>	1,054
Índices Finais R [ <i>I</i> ≥ 2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0,0283; R <sub>2</sub> = 0,0520
Índices Finais R [Todos os dados]	R <sub>1</sub> = 0,0349; wR <sub>2</sub> = 0,0650
Maior diferença Peak/Hole/ e Å <sup>-3</sup>	0,54/-0,40

Na tabela 5.2 observa-se os ângulos e comprimentos das ligações selecionadas deste complexo. Por meio desses valores observa-se o comportamento estrutural do composto, onde os comprimentos de ligação C8-O1 de 1,267(8) Å, C8-N3 de 1,329(7) Å e N2-N3 de 1,381(9) Å, apresentam um caráter de ligação simples. Essa observação, além de evidenciar a desprotonação necessária para a complexação, sugere que o ligante HAPIH se coordena ao estanho a partir da sua forma tautomérica enol. Os valores encontrados para Sn1-N1 de 2,393(16) Å, Sn1-N2 de 2,285(13) Å e Sn1-O1 2,236(15) Å e as ligações M-C de 2,138(11) Å e 2,143(11) Å estão de acordo com os valores encontrados na literatura para compostos semelhantes.

Os ângulos que envolvem o centro metálico na formação do poliedro de coordenação variam entre 69,107(3)° e 92,308(4)°, indicando uma leve distorção da geometria octaédrica.

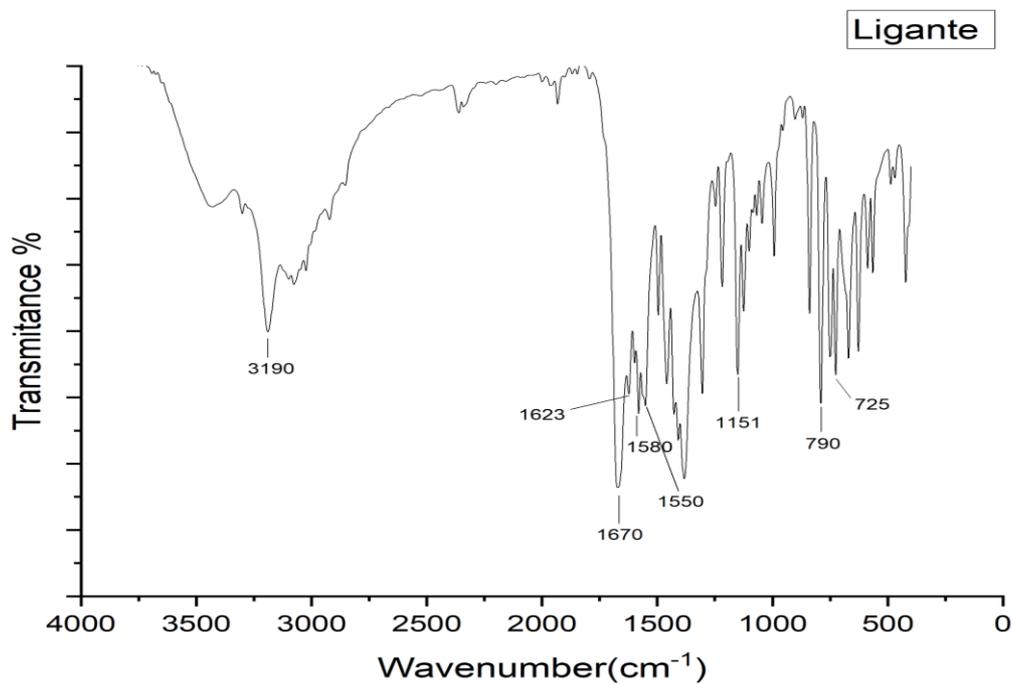
**Tabela 5.2.** Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o complexo [Sn(APIH)Ph<sub>2</sub>Cl].

Comprimentos de Ligação (Å)		Ângulos de Ligação (°)	
Sn1-N1	2,393(16)	N2-Sn1-C20	92,276(6)
Sn1-O1	2,236(15)	N2-Sn1-C14	92,308(6)
Sn1-N2	2,285(13)	N1-Sn1-Cl1	86,511(4)
Sn1-C20	2,143(11)	O1-Sn1-N2	69,107(3)
Sn1-C14	2,138(11)	O1-Sn1-C20	89,662(4)
C8-N3	1,329(7)	O1-Sn1-C14	91,503(4)
C8-O1	1,267(8)		
N2-N3	1,381(9)		

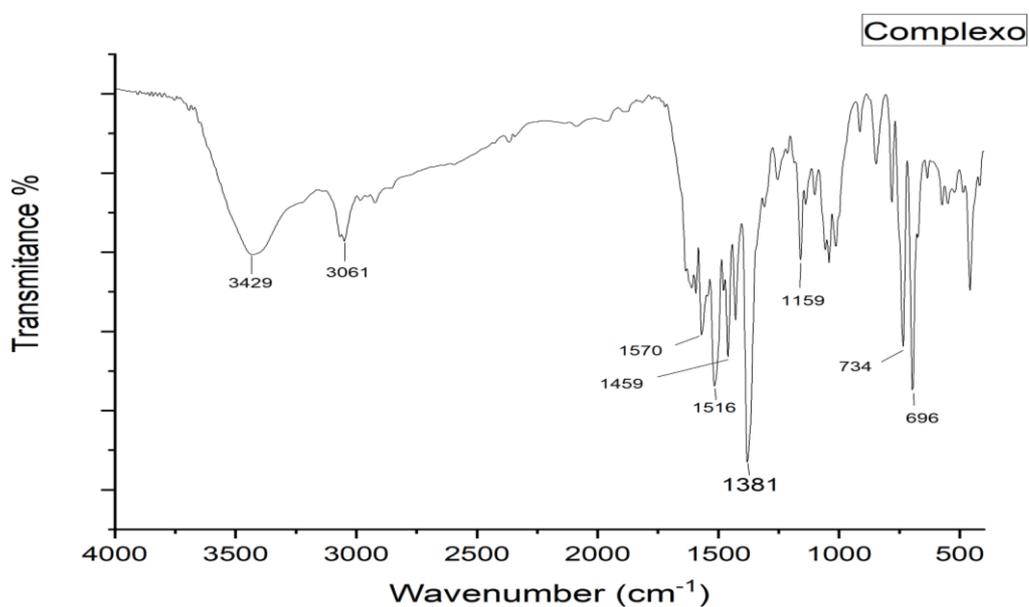
## 5.2. Análise de espectroscopia vibracional na região do infravermelho para os compostos HAPIH e [Sn(APIH)Ph<sub>2</sub>Cl]

Os espectros vibracionais na região do infravermelho médio (4000-400 cm<sup>-1</sup>) do ligante APIH e seu complexo de estanho(IV) foram obtidos de modo a comparar as vibrações observadas no espectro do ligante livre com as observadas no espectro do complexo, e assim confirmar a coordenação do átomo de estanho à molécula do ligante nos complexos. Os espectros de FT-IR dos compostos derivados da 2-acetilpiridina encontram-se nas Figuras 5.2 e 5.3.

**Figura 5.2.** Espectro de IF-IR do ligante HAPIH.



**Figura 5.3.** Espectro de FT-IR do complexo [Sn(APIH)Ph<sub>2</sub>Cl].



Os valores em número de onda das bandas referentes aos principais modos normais de vibração presentes no ligante APIH e seu complexo de estanho(IV) encontram-se listados na tabela 5.3.

**Tabela 5.3.** Frequências de estiramento e deformação angular ( $\text{cm}^{-1}$ ) dos modos normais de vibração selecionados para os compostos APIH e  $[\text{Sn}(\text{APIH})\text{Ph}_2\text{Cl}]$ .

Modo Vibracional	HAPIH	$[\text{Sn}(\text{APIH})\text{Ph}_2\text{Cl}]$
$\nu(\text{O-H})$	-	3429
$\nu(\text{N-H})$	3190	3061
$\nu(\text{C=O})$	1670	-
$\nu(\text{C=N})$	1623	1570
$\nu(\text{C=Npy})$	1580	1516
$\nu(\text{C=Npy})$	1550	1459
$\nu(\text{C-O})$	-	1381
$\nu(\text{N-N})$	1159	1159
$\delta_{\text{py}}$	790	734
$\delta_{\text{py}}$	725	696

O espectro do ligante livre apresenta bandas características em 3190, 1670, 1623, 1580, 1550  $\text{cm}^{-1}$ , sendo referentes ao estiramentos N–H, C=O, C=N, C=Npy e C=Npy, respectivamente, além das bandas em 790 e 725  $\text{cm}^{-1}$  característica da deformação no plano do grupo ( $\delta_{\text{py}}$ ), conforme já foi relatado na literatura (PATOLE, 2003).

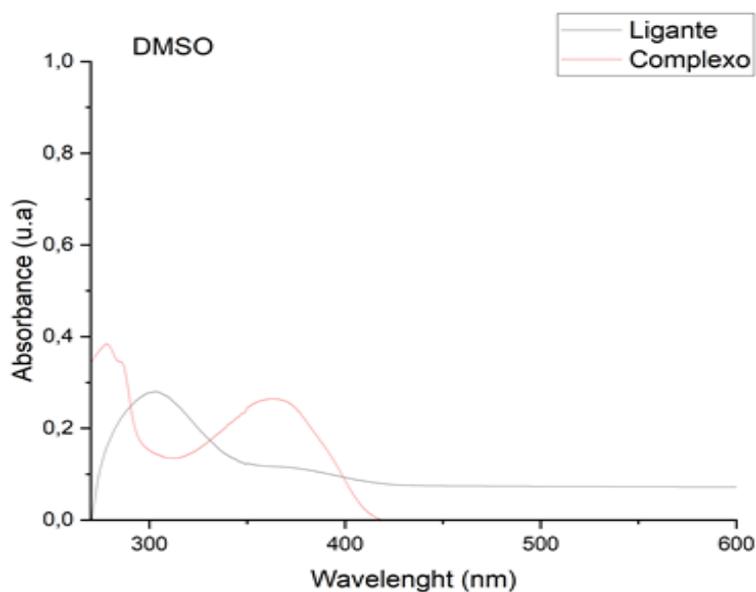
No espectro do complexo  $[\text{Sn}(\text{APIH})\text{Ph}_2\text{Cl}]$ , observa-se que ocorreu o desaparecimento da banda referente ao  $\nu(\text{C=O})$ , houve descolamento das bandas C=N e C=Npy, C=Npy para menores valores de onda 1570 e 1516, 1459  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, e também uma diminuição no número de onda da deformação do plano da piridina para 734 e 694  $\text{cm}^{-1}$ . Essas observações juntamente com a presença da banda de  $\nu(\text{N-H})$  em 3061  $\text{cm}^{-1}$  e a diminuição da intensidade da mesma, indicam a coordenação de um dos anéis piridínicos do ligante HAPIH ao átomo de estanho(IV) por meio do sistema quelato *NNO*. Observa-se também uma banda intensa em 1380  $\text{cm}^{-1}$  correspondendo ao estiramento da ligação C-O. A análise experimental de espectroscopia vibracional do complexo  $[\text{Sn}(\text{APIH})\text{Ph}_2\text{Cl}]$  mostrou estar coerente com os resultados obtidos no estudo espectroscópico de estruturas similares relatadas na literatura (PATOLE, 2003).

### 5.3. Análise de espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta-visível

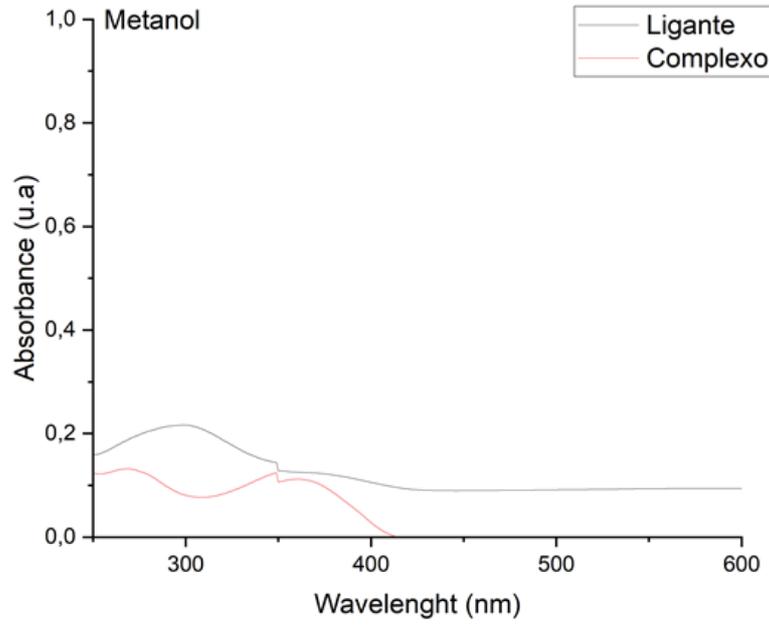
O espectro de absorção eletrônica na região do ultravioleta-visível foi realizado em dois solventes distintos, em Metanol e DMSO. No espectro de DMSO observam-se duas bandas de baixa intensidade em 364 nm e 302 nm, o que indica a presença de grupos aromáticos e são referentes à

transição  $\pi \rightarrow \pi^*$ , Figura 5.4. Em metanol o resultado é similar com duas bandas de baixa intensidade sendo observadas em 348 nm e 300 nm. Nos espectros do complexo  $[\text{Sn}(\text{APIH})\text{Ph}_2\text{Cl}]$  observa-se que as bandas de transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  são deslocadas para valores maiores de comprimento de onda, o que permite inferir uma maior distribuição de carga pela estrutura, ou seja, a banda de maior intensidade sofreu um deslocamento batocrômico (red-shift). Isso evidencia que a complexação do átomo de estanho(IV) ao ligante HAPIH possui uma distribuição de carga mais homogênea, sem que haja tantas regiões polarizadas.

**Figura 5.4.** Espectro para absorção eletrônica na região do Ultravioleta-visível do ligante HAPIH e seu complexo  $[\text{Sn}(\text{APIH})\text{Ph}_2\text{Cl}]$  em DMSO.



**Figura 5.5.** Espectro para absorção eletrônica na região do ultravioleta-visível do ligante HAPIH e seu complexo  $[\text{Sn}(\text{APIH})\text{Ph}_2\text{Cl}]$  em Metanol.



#### 5.4. Superfície de Hirshfeld

A superfície de Hirshfeld permitiu explorar interações intermoleculares através de uma superfície que não envolve áreas descontínuas (SPACKMAN,2009). Essas superfícies descrevem as interações das moléculas envolvidas na estrutura física, possibilitando o estudo do comportamento intermolecular. Para tal, faz-se necessário que a estrutura da molécula de estudo esteja bem caracterizada, ou seja, os átomos de hidrogênio precisam estar bem organizados e suas posições bem definidas, com as perturbações envolvidas bem modeladas e valores de comprimento de ligação reais (SPACKMAN,2009).

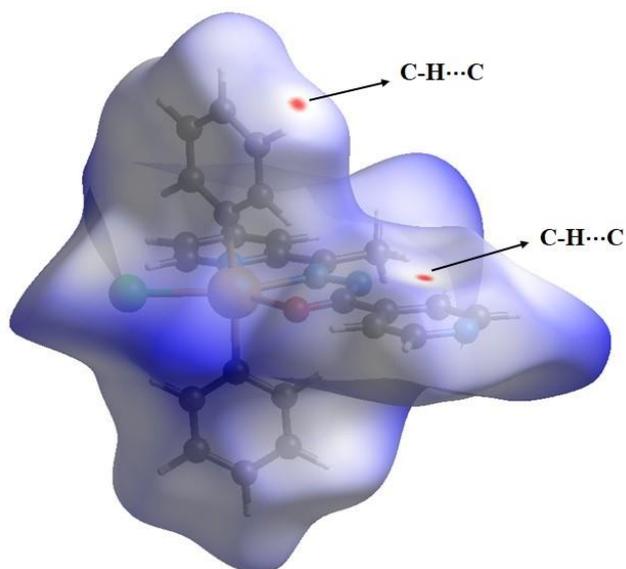
Na representação de superfície de Hirshfeld a coloração vermelha indica distâncias pequenas entre as moléculas vizinhas, assim como indica contato com valores menores do que a soma dos raios de van der Waals. A coloração azul indica distâncias maiores do que a soma dos raios de van der Waals, e a coloração branca indica distâncias médias com valores próximos a soma dos raios de van der Waals. A superfície de Hirshfeld para o complexo [Sn(APIH)Ph<sub>2</sub>Cl] encontra-se representada na Figura 5.6 onde é possível identificar apenas ligações de hidrogênio intermoleculares não-clássicas.

A superfície de Hirshfeld usa valores de distanciamento entre a superfície e o núcleo mais próximo na região interna da superfície ( $d_i$ ) e o distanciamento entre a superfície e o núcleo mais próximo externo a superfície ( $d_e$ ). Para melhor compreensão dessas informações é possível estabelecer uma equação que relaciona esses fatores:

$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{VdW}}{r_i^{VdW}} + \frac{d_e - r_e^{VdW}}{r_e^{VdW}}$$

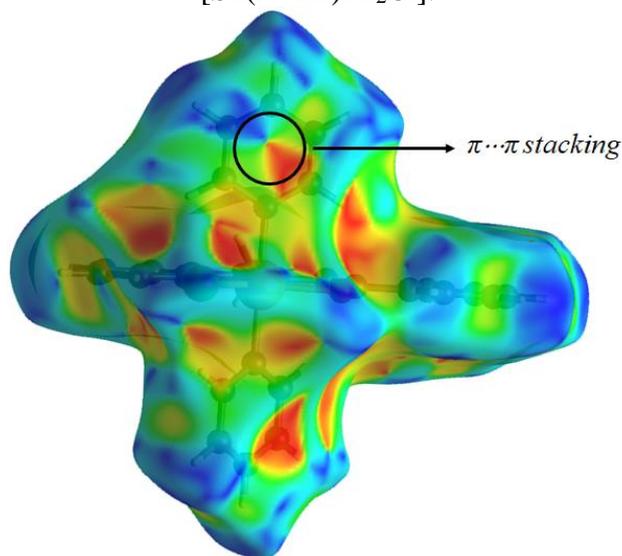
Onde  $d_{norm}$ , representa o distanciamento normalizado observado entre superfície e os átomos, e  $r_i^{VdW}$  e  $r_e^{VdW}$  são os raios atômicos de van der Waals.

**Figura 5.6.** Superfície de Hirshfeld mapeadas na função  $d_{norm}$  para o complexo [Sn(APIH)Ph<sub>2</sub>Cl].

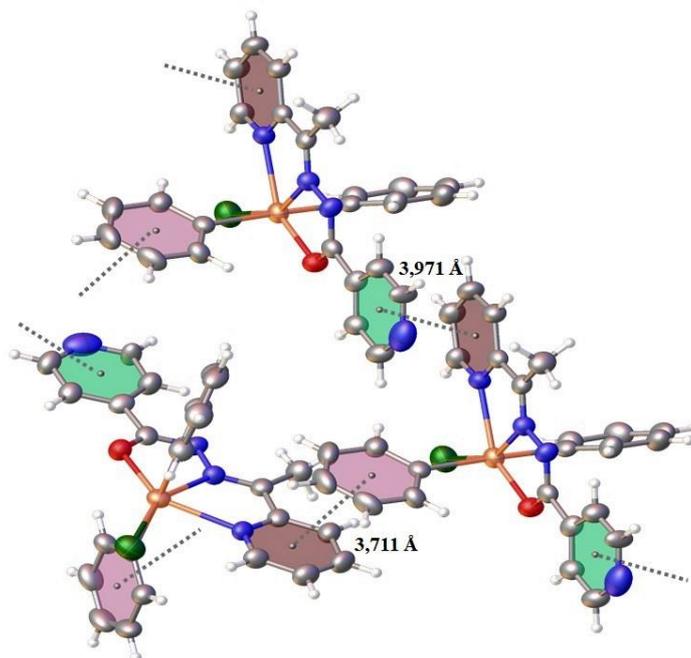


A parte circundada apresenta triângulos azuis e vermelhos que são formados pela imagem representando essa interação  $\pi \cdots \pi$  *stacking* e que confirma o que já foi verificado pela análise de difração de raios X em monocristal. Essas interações intramoleculares ajudam na estabilização da estrutura cristalina do complexo e podem ser observadas na Figura 5.7.

**Figura 5.7.** Superfície de Hirshfeld mapeadas na função *shape index* para o complexo  $[\text{Sn}(\text{APIH})\text{Ph}_2\text{Cl}]$ .

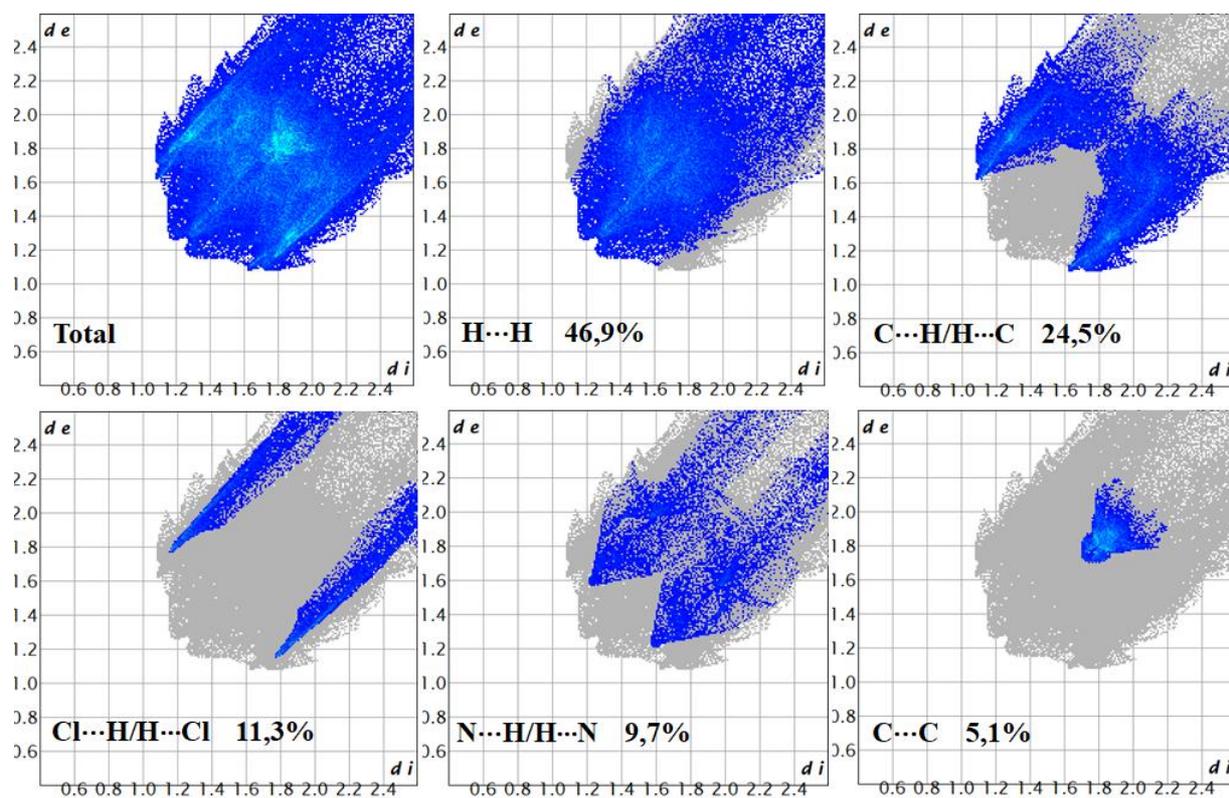


**Figura 5.8.** Representação de interações intermoleculares no complexo  $[\text{Sn}(\text{APIH})\text{Ph}_2\text{Cl}]$ . Linhas pontilhadas indicam a continuidade da estrutura



Na Figura 5.8 se observa interações do tipo  $\pi \cdots \pi$  *stacking*, entre o anel da piridina e o anel aromático, que contribuem para distribuição molecular no monocristal e de seu empilhamento, com um distanciamento de 3,711 Å. O gráfico desenvolvido a partir de pares  $d_i$  e  $d_e$ , tem objetivo de superar as dificuldades de representação da superfície de Hirshfeld em um plano 2D, onde por padrão apresentam intervalos de 0,01 Å. Essas combinações de pares de distanciamento interno e externo, são representadas e chamadas de *fingerprint* ou gráficos de impressão digital. As figuras geradas apresentam a sensibilidade da molécula ao seu ambiente químico e também são únicas para cada estrutura analisada. Além disso, por meio do *fingerprint* da molécula é possível obter informações acerca das contribuições de cada interação para a organização e estabilização da molécula, como apresentado na Figura 5.8. Na Tabela 5.4 estão identificadas interações e suas respectivas porcentagens.

**Figura 5.9.** Gráficos de *fingerprint* do complexo [Sn(APIH)Ph<sub>2</sub>Cl].



**Tabela 5.4.** Interações e suas respectivas contribuições para estrutura do complexo [Sn(APIH)Ph<sub>2</sub>Cl].

Interação	Contribuição (%)
H...H	46,9
C...H/H...C	24,5
Cl...H/H...Cl	11,3
N...H/H...N	9,7
C...C/C...C	5,1

Percebe-se que na disposição dos átomos estão envolvidas não somente as interações Sn...Cl ou entre os anéis piridínicos e aromáticos da estrutura, mas também interações fortes como por exemplo as ligações de hidrogênio e interações do tipo dipolo-dipolo. A partir da decomposição do *fingerprint* do complexo verifica-se que os contatos H...H e C...H são os que mais contribuem na estrutura.

## ***6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS***

## 6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A partir dos objetivos propostos nesse Trabalho de Conclusão de Curso, foi possível realizar a síntese, avaliação estrutural e espectroscópica de um novo complexo de estanho(IV) com hidrazina e pode-se concluir que:

I - Foi elucidada a estrutura cristalina inédita de um novo complexo organoestânico(IV) derivado da hidrazona 2-acetilpiridinaisonicotinohidrazona;

II - Observou-se que o ligante hidrazona se coordena na forma enol, tridentado e desprotonado;

III - O centro metálico apresenta uma geometria octaédrica na formação do complexo organometálico;

IV - Com as técnicas de espectroscopia de absorção molecular na região do Infravermelho e na região do Ultravioleta-visível foi possível confirmar os sítios de coordenação e observar as transições eletrônicas ocorridas no ligante livre e no complexo;

V - As análises de espectroscopia realizadas na caracterização do composto obtido confirmaram os resultados obtidos nas análises de difração de raios X;

VI - Foi possível determinar o arranjo espacial da molécula e suas interações intermoleculares na formação do retículo cristalino;

VII - A análise da superfície de Hirshfeld possibilitou analisar e quantificar os contatos mais próximos existentes na formação do complexo.

O presente trabalho possibilitou um maior conhecimento sobre a química de coordenação do íon de estanho(IV), assim como os possíveis modos de coordenação de ligantes hidrazona, sendo o método de difração de raios X de monocristal um meio essencial para a determinação da estrutura apresentada neste trabalho de conclusão de curso.

Como perspectivas, pretende-se aperfeiçoar os estudos aqui apresentados complementando as caracterizações por ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e espectrometria de massas. Além disso, pretende-se também avaliar o perfil biológico da hidrazona sintetizada e seu respectivo complexo organometálico de estanho(IV) realizando testes frente a bactérias e fungos.

## ***7. REFERÊNCIAS***

## 7. Referências

Angel A. R. Despaigne; Lorena F. Vieira; Isolda C. Mendes; Fernanda B. da Costa; Nivaldo L. Speziali, e Heloisa Beraldo; *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **2010**, 1247-1257.

B. Moksharagni; Kanderi Dileep Kumar; S. Chandrasekhar, K. Hussain Reddy; *International Journal of Pharma and Bio Sciences*, **2015**.

Devi Jai; Binesh Kumar; Bharti Tarak; *Elsevier B. V.* **2022**.

Dhanalakshmi Dornala; Hussain Reddy Katreddi; Anuja Kandukuri; Srinivasulu Kummara; Nagamani Yamaduru Balaramaiah; *Journal of Applied Pharmaceutical Science*. V.11, p.084-092, **2021**.

Hui-Qin Chang; Lei Jia; Jun Xu; Wei-Na Wu; Tao-Feng Zhu; Ru-Gua Chen; Tie-Liang Ma; Yuan Wang; Zhou-Qing Xu; *Transition Metal Chemistry*. V.40, p.485-491, **2015**.

K. Jamil; R. Wajid; M. Barakthiar; M. Danish; *Journal of the Iranian Chemical Society*.V.7, n.2, p.495-499, **2010**.

Kai Liuc; Hun Yanb; Gouliang Cnhaga; Zhen Lia; Meiju Niua; Min Honga; *Inorganica Chimica Acta*, **2017**, 464, 137.

Manju, Neelima Mishra; D. Kumar; *Russian Journal of Coordination Chemistry*. V.40, n.6, p.343-357, **2014**.

Patole, J., Sandbbor; U., Padbye; S., Deobagkar, D.N., Anson; C.E., Powell, A., *Bioinorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **2003**, 13, 51.

R. C. Aggarwal & D.S.S Vara Prasada Rao; *Indian Journal Of Chemistry*. V.21. A, p.735-737, **1982**.

Spackman M.; Jayatilaka.; *The royal Society of Chemistry*, **2009**,11,19-32.

Santiago, Pedro H.O; Fernanda S. Tiago; Mariana S. Castro; Paulo E. N. Souza; João B. L. Martins; Claudia C. Gatto; *Journal Of inorganic Biochemistry*, **2020**, 204, 110949.

Tahereh Sedaghat; Maryam Yousefi; Giuseppe Bruno; Hadi Amiri Rubdari; Hossein Motamedi; Valiollah Nobakhat; *Elsevier B.V.* **2014**.