



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

MARCELA GOMES DE MIRANDA BRITO MONTEIRO VERA CRUZ FEIJÓ DE MELO

**EXPLORANDO NOVOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE β -
DICETONAS COM COBRE: PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E
POTENCIAIS APLICAÇÕES MICROBIOLÓGICAS.**

Recife

2024

MARCELA GOMES DE MIRANDA BRITO MONTEIRO VERA CRUZ FEIJÓ DE MELO

**EXPLORANDO NOVOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE β -
DICETONAS COM COBRE: PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E
POTENCIAIS APLICAÇÕES MICROBIOLÓGICAS.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de mestra em química. Área de concentração: Correspondente ao indicado na ata de defesa.

Orientador: Prof^o. Dr. Severino Alves Junior (DQF - UFPE)

Coorientador: Prof^o. Dr. Etelino José Monteiro Vera Cruz Feijó de Melo (IFPE - CVSA)

Recife

2024

.Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Melo, Marcela Gomes de Miranda Brito Monteiro Vera
Cruz Feijó de.

Explorando novos compostos de coordenação de β -dicetonas com
cobre: preparação, caracterização e potenciais aplicações
microbiológicas / Marcela Gomes de Miranda Brito Monteiro Vera
Cruz Feijó de Melo. - Recife, 2024.

88f.: il.

Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Pernambuco,
Centro de Ciências Exatas, Pós-graduação em Ciência de
Materiais, 2024.

Orientação: Severino Alves Junior.

Coorientação: Etelino José Monteiro Vera Cruz Feijó de Melo.

1. Atividade antimicrobiana; 2. Beta-dicetonas; 3. Cobre. I.
Alves Junior, Severino. II. Melo, Etelino José Monteiro Vera
Cruz Feijó de. III. Título.

UFPE-Biblioteca Central

CDD 620.19

MARCELA GOMES DE MIRANDA BRITO MONTEIRO VERA CRUZ FEIJÓ DE MELO

**EXPLORANDO NOVOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE β -DICETONAS COM
COBRE: PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E POTENCIAIS APLICAÇÕES
MICROBIOLÓGICAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação Ciência dos Materiais da Universidade Federal de Pernambuco como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais
Área de concentração: Matérias não metálicas

Aprovada em: 03/05/2024

BANCA EXAMINADORA

Prof^o. Dr. Severino Alves Júnior (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Marcella Auxiliadora de Melo Lucena (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Fauston Fred da Silva (Examinador Externo)
Universidade Federal da Paraíba

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por sempre iluminar os meus caminhos e pelas bênçãos que me tem dado. Em segundo, agradeço aos meu pais pela minha educação, paciência, pela força que eles sempre me deram e o apoio nos momentos mais difíceis. Ao meu esposo que nunca me deixou desistir mesmo quando passei portodas as dificuldades de saúde e ter me visto passar 5 meses de cadeira de rodas e ter me dado várias injeções de animo que tudo isso iria passar. A minha filha que sepassei por tudo que passei será sempre por ela. Ao meu irmão e cunhada que tenho a certeza que mesmo distante sempre tiveram intercedendo por mim em orações. Ao meu querido cunhado-irmão Nito, que por diversas vezes me deu palavras de apoio e que pelas palavras dele hoje passei na seleção de doutorado. Aos meus sogros, que são minha inspiração de a cada dia ser alguém melhor na vida acadêmica e que me mostram que não existe idade para estudar. Aos meus sobrinhos, Lucas, Lorena, Liah, Nitinho, Leticia, Sophia, e Francisco Gabriel. Aos meu Padrinho e Padre Takeshi que sempre que me via com cara de cansaço me mostrava o quanto Deus é bom e me deu essa oportunidade e a todos do mosteiro dos Arautos do evangelho.

Agradeço ao meu orientador Severino Alves Junior pelas orientações, amizade e por todo o apoio dado a todo momento. Ao Professor Eduardo do IFPE pela paciência de ter me ensinado mundo sobre a microbiologia e se hoje sou apaixonada por essa área devo a ele. A todos os professores do Programa de Pós-graduação em Ciência dos Matérias, DQF e DF da UFPE.

Agradeço ao Instituto Federal de Pernambuco - Campus Vitoria de Santo Antão que foi lá onde me formei e fiz grande parte experimental no laboratório de química inorgânica e analítica.

Agradeço a minha amiga Maria Sabrina pela companhia de sempre nas idas e vindas para UFPE.

Agradeço também a Virginia e Nielson pela paciência e a todos os técnicos e funcionários do departamento de Física e Química Fundamental da UFPE especialmente a Nielson que sempre me socorria quando mais precisava.

Aos meus amigos do Grupo de Estudos e Pesquisa em Inorgânica e Nanotecnologia que fica no IFPE- Vitória de Santo Antão.

Aos meus amigos que direta ou indiretamente contribuirão, são eles: Giselly, Mércia, Aline Aparecida, Flavio José, Maria José, Alexandre Silva, Giovana e Julie,

aos meus alunos do Sistema educacional Radar que fica localizado em Vitória de Santo Antão, quero que vocês tenham a certeza que é por vocês também que me qualifico mais e mais para sempre ser uma professora melhor. Agradecer ao Sistema educacional Radar que sempre me apoiaram e me acolheram nessa reta final do mestrado, aos meus amigos de trabalho Hiccaro, Adonias, Pedro, Joyce e Cleitiane que sempre me deram palavras de apoio quando me viram cansada pensando que não iria conseguir. A todos os membros do laboratório BSTR.

A CAPES e FACEPE pelo suporte financeiro.

*“Quando você sentir que sua coragem se abater, diga com simplicidade,
à nossa querida Mãe do céu: Minha mãe, dê-me um pouco de coragem.”*
(Madre Agathe Verhelle)

RESUMO

No presente trabalho será apresentada a síntese de dois novos compostos de β -dicetonas preparados pelo método de cristalização por evaporação do solvente. Os cristais de [Cu(BTA)py(NSC)] e [Cu(DBM)py(NSC)] foram obtidos a partir das misturas de CuSCN, piridina e 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona (BTA) para o primeiro e 1,3-difenil-1,3-propanodiona (DBM) para o segundo. Os materiais foram analisados pelas técnicas de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difração de raio X de pó (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada com a análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS). A partir do FTIR foi possível descrever as bandas características do SCN em 2092 cm^{-1} um pico intenso atribuído a vibração antissimétrica, $756, 690\text{ cm}^{-1}$ picos estreitos e intensos de C-H da piridina e do BTA em 1321 e 1149 cm^{-1} são assinadas como estiramentos assimétricos e simétricos do CF₃, para o primeiro cristal, em 2091 cm^{-1} da vibração antissimétrica do SCN, 721 e 690 cm^{-1} presença de C-H da piridina e 1604 a 1564 cm^{-1} relacionadas aos grupos C=O do DBM, para o segundo, e os acoplamentos Cu-O em 432 cm^{-1} para ambos. As análises de DRX de pó indicaram que houve a formação de dois compostos com estruturas cristalinas diferentes dos seus precursores, porém, será necessária uma difração de raio X de monocristal para a elucidação da estrutura. Já o MEV acoplado com o EDS revelou que os cristais apresentaram uma estrutura rugosa e os elementos químicos presentes foram evidenciados no EDS. Foram realizadas análises de atividades antibacteriana com o teste de sensibilidade por disco-difusão segundo método Kirby-Bauer. Seis tipos de bactérias foram testados, sendo elas: *Enterococcus faecalis*, *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* e *Klebsiella pneumoniae*. Os cristais de [Cu(BTA)py(NSC)] apresentaram atividade de inibição para todas as bactérias testadas, enquanto o [Cu(DBM)py(NSC)] apenas para as bactérias *Enterococcus faecalis* e *Klebsiella pneumoniae*. Os cristais foram dissolvidos em suspensão polimérica de poliestireno (PS). O sistema resultante foi processado sob a forma de nanofibras no método de eletrospinning. Análises por MEV das nanofibras revelou a existência de fibras finas com cristais crescidos *in situ* sobre elas durante o processamento das mesmas. Destaca-se que os resultados obtidos são pioneiros na área de preparo de nanofibras de β -dicetonatos de cobre.

Palavras-chave: β -dicetonas; complexo; atividade antimicrobiana; eletrospinning; cobre

ABSTRACT

In this study, the synthesis of two new β -diketone compounds prepared by the solvent evaporation crystallization method will be presented. The crystals of [Cu(BTA)py(NSC)] and [Cu(DBM)py(NSC)] were obtained from mixtures of CuSCN, pyridine, and 4,4,4-trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedione (BTA) for the first, and 1,3-diphenyl-1,3-propanedione (DBM) for the second. The materials were analyzed using Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), powder X-ray diffraction (XRD), and scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy dispersive spectroscopy (EDS) analysis. FTIR allowed the description of the characteristic bands of SCN at 2092 cm^{-1} , an intense peak attributed to antisymmetric vibration; 756 and 690 cm^{-1} , narrow and intense peaks of C-H from pyridine and BTA at 1321 and 1149 cm^{-1} , which are assigned as asymmetric and symmetric stretches of CF_3 for the first crystal; 2091 cm^{-1} for the antisymmetric vibration of SCN; 721 and 690 cm^{-1} for the presence of C-H from pyridine; and 1604 to 1564 cm^{-1} related to the C=O groups of DBM for the second, and Cu-O couplings at 432 cm^{-1} for both. The powder XRD analyses indicated the formation of two compounds with crystalline structures different from their precursors, however, single crystal X-ray diffraction will be necessary for structure elucidation. SEM coupled with EDS revealed that the crystals exhibited a rough structure and the chemical elements present were evidenced in the EDS analysis. Antibacterial activity analyses were performed using the Kirby-Bauer disk diffusion sensitivity test method. Six types of bacteria were tested: *Enterococcus faecalis*, *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, and *Klebsiella pneumoniae*. The [Cu(BTA)py(NSC)] crystals showed inhibition activity against all tested bacteria, while [Cu(DBM)py(NSC)] only showed activity against *Enterococcus faecalis* and *Klebsiella pneumoniae*. The crystals were dissolved in a polystyrene (PS) polymeric suspension. The resulting system was processed into nanofibers using the electrospinning method. SEM analysis of the nanofibers revealed the presence of fine fibers with crystals grown in situ on them during processing. It is noteworthy that the results obtained are pioneering in the field of preparation of copper β -diketonate nanofibers.

Keywords: β -diketones; complex; antimicrobial activity; electrospinning; copper.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Diagrama de níveis de energia para o desdobramento dos orbitais d em um sistema octaédrico de simetria Oh.....	22
Figura 2 - Efeito de distorção tetragonal para sistemas inicialmente de simetria Oh, passando para sistemas D4h. A ocupação eletrônica é para um orbital d ⁹	23
Figura 3 - Unidade básica de uma β-dicetona	24
Figura 4 - Tautomerismo ceto-enólico da β-dicetona.....	25
Figura 5: Estrutura de anel de seis membros formados a partir do β-dicetonato com um metal (M)	25
Figura 6 - Estrutura do 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona.....	29
Figura 7 - Estrutura química do 1,3-difenil-1,3-propanodiona	30
Figura 8 - Estrutura química do (a) Monômero estireno e (b) Poliestireno	32
Figura 9 - (a) Aparato de eletrofação com a seringa na posição vertical e (b) horizontal.	34
Figura 10 - Imagem representativa do Cone de Taylor formado na ponta da agulha durante a eletrofação	36
Figura 11 - Possíveis aplicações das nanofibras poliméricas	38
Figura 12 - Esquema de montagem experimental eletrofação utilizada	41
Figura 13 - Comportamento do [Cu(SCN)(BTA)(py)]. Na figura. a) mistura dos reagentes nota-se a coloração amarela; b) 1 hora de banho de glicerina nota-se a coloração verde clara; c) após as 3 horas notou-se a coloração verde escura; d) formação de germens de cristalização após 24 horas a temperatura ambiente e aberto; e) após a evaporação total do solvente, o aparecimento de cristais de coloração azul	44
Figura 14 - Comportamento dos cristais de [Cu(SCN)(DBM)(py)]. Em (a) mistura dos reagentes: nota-se a coloração verde clara; (b) após a 1 hora em banho de glicerina notou-se a coloração verde escura; (c) 24 horas em temperatura ambiente germens de cristalização; (d) após a evaporação total do solvente, o aparecimento de cristais de coloração azul	45
Figura 15 - Espectro de FTIR do BTA puro	47
Figura 16 - Espectro de FTIR do [Cu(SCN)(BTA)(py)].....	48
Figura 17 - Espectro de FTIR do DBM puro	49
Figura 18 - Espectro de FTIR do [Cu(SCN)(DBM)(py)].....	50

Figura 19 - Difrátogramas do (a) [Cu(py(BTA)(SCN)] DBM, (b) [Cu(py(DBM)(SCN)], (c)CuSCN e (d) DBM	51
Figura 20 - Micrografias obtidas por MEV dos cristais de [Cu(SCN)(BTA)(py)]	53
Figura 21 - Micrografias obtidas por MEV dos cristais de [Cu(SCN)(DBM)(py)]	54
Figura 22 - Mapa de EDS dos cristais de [Cu(SCN)(BTA)(py)] em (a) ponto focal da análise, (b) carbono, (c)cobre, (d) nitrogênio, (e) enxofre, (f) oxigênio e (g) flúor	55
Figura 23 - Mapa de EDS dos cristais de [Cu(SCN)(DBM)(py)] em (a) ponto focal da análise, (b) carbono, (c) cobre, (d) nitrogênio, (e) enxofre e (f) oxigênio	56
Figura 24 - Espectro de EDS do cristal de [Cu(SCN)(BTA)(py)].....	56
Figura 25 - Espectro de EDS do cristal de [Cu(SCN)(DBM)(py)]	58
Figura 26 - Provável mecanismo de reação de formação dos complexos obtidos através da reação do CuSCN com piridina e as respectivas β-dicetonas (BTA ou DBM)	60
Figura 27 - Dois isômeros possíveis para o [Cu(SCN)(BTA)(py)], sendo em (a) o cis-[Cu(SCN)(BTA)(py)] e em (b) o trans-[Cu(SCN)(BTA)(py)].....	61
Figura 28 - Possíveis conformações dos complexos estudados. Em (a) complexos solubilizados em piridina cujo o qual apresenta uma estrutura quadrado planar (se apresentaram como uma solução de coloração verde). Em (b), possível estrutura pirâmidal de base quadrada ou (c) octaédrica para o cobre no complexo cristalizado através da completa evaporação da piridina. Os cristais resultantes apresentaram cor azul.....	62
Figura 29 - Estrutura obtida a partir de raio X de cristal de (a) trans-[Cu(NCS)2(3-(2-HOPhCH=NPY))2(MeOH)2], com geometria pirâmide de base quadrada para o Cu e (b) de trans-[Cu(NCS)2(Py)2], com geometria octaédrica. EM ambos os sistemas há um fraco acoplamento do Cu com os átomos de enxofre do complexo vizinho	63
Figura 30 - Placas contendo os testes de atividades antimicrobianas das amostras de [Cu(SCN)(BTA)(py)] e [Cu(SCN)(DBM)(py)], utilizando com padrão a amoxicilina. As diferentes placas indicam as respectivas bactérias: (a) Enterococcus Faecalis, (b) Bacillus Subtilis(c) Escherichia Coli, (d) Pseudomonas Aeruginosa, (e) Klebsiella Pneumoniae e (f) Staphylococcus Aureus.....	65
Figura 31- Sequencia de cada etapa de preparação das nanofibras: em (a) preparação da suspensão que foi eletrofiada, (b) fibras sendo preparadas pela eletrofiação e em (c) fibras obtidas	68

Figura 32 - Micrografias de MEV das nanofibras de PS em diferentes ampliações. Em (a) 612 x, em (b) 4,00 kx e em (c) 47,1 kx. Em (d) histograma da distribuição de diâmetros das nanofibras	69
Figura 33 - MEV das NF_ $[Cu(SCN)(BTA)(py)]$ em diferentes ampliações. Em (a), em (b) e em (c). Em (d) histograma da distribuição de diâmetros das fibras.....	71
Figura 34 - MEV das NF_ $[Cu(SCN)(DBM)(py)]$ em diferentes ampliações. Em (a), em (b) e em (c). Em (d) histograma da distribuição de diâmetros das fibras	73
Figura 35 - Mapas de EDS das NF_ $[Cu(SCN)(BTA)(py)]$ em (a) ponto focal da análise (b) mapa do carbono, (c) mapa do cobre e (d) mapa do flúor	75
Figura 36 - Mapas de EDS das NF_ $[Cu(SCN)(DBM)(py)]$ em (a) ponto focal da análise (b) mapa do carbono, (c) mapa do cobre e (d) mapa do oxigênio	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Ligantes típicos e seus nomes utilizados em compostos de coordenação.	21
Tabela 2 - Lista de reagentes que foram utilizadas neste trabalho, contendo as seguintes informações: Fórmula molecular, pureza, massa molar e densidade.....	39
Tabela 3 - Valores calculados de tamanhos de cristalitos para os cristais de [Cu(py(BTA)(SCN)]e [Cu(py(DBM)(SCN)].....	52
Tabela 4 - Valores dos diâmetros dos halos de inibição das amostras de amoxicilina e os cristais de [Cu(SCN)(BTA)py] e [Cu(SCN)(DBM)py] medidos a partir do teste antimicrobianos por disco-difusão ou método de difusão segundo Kirby- Bauer	66

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

AFM - Microscopia de força atômica
BTA - 444-Trifluoro-1-Fenil-13-Butanodiona
Cu - Cobre
Cu(SCN) - Tiocianato de cobre
CVD - Deposição de vapor químico
DBM - 13-Difenil-13-Propanodiona
DMF - N,N-dimetilformamida
DRX - Difratoograma de raio X
DSC - Calorimetria Diferencial de Varredura
EDS - Espectroscopia de energia dispersiva
EPS - Poliestireno expansível
ERO - Espécies reativas de oxigênio
FTIR - Espectro na região do infravermelho por transformada de Fourier
HIPS - Poliestireno de alto impacto
KBr - Pastilhas diluídas em brometo de potássio
Kv - Quilovolts
L - Comprimento da agulha na seringa
mL - Mililitro
MEV - Microscopia eletrônica de varredura
NF - Nanofibras
N - Nitrogênio
NOX - Número de oxidação
O - Oxigênio
PS - Poliestireno
Py - Piridina
ROS - Espécies reativas de oxigênio
R - Raio do jato de saída
RMN - Ressonância magnética nuclear
S - Enxofre
SCN - Tiocianato
TCC - Teoria do campo cristalino
TCL - Teoria do campo ligante
TGA - Análise termogravimétrica
 μm - Micrômetro

γ - Tensão superficial do fluido
nm-Nanômetros

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	19
2.1. OBJETIVO GERAL	19
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1. COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO COM COBRE	20
3.2. B-DICETONAS COM COBRE	24
3.3. DESAFIOS E FRONTEIRAS NA ENGENHARIA DE CRISTAIS.....	26
3.4. TIOCIANATO DE COBRE	26
3.5. 4,4,4 -TRIFLUORO-1-FENIL-1,3-BUTANODIONA (BTA).....	28
3.6. 1,3- DIFENIL-1,3-PROPANODIONA (DBM).....	29
3.7. POLÍMEROS E POLIESTIRENO	31
3.8. ELETROFIAÇÃO	32
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	39
4.4.4-TRIFLUORO-1-FENIL-1.3-BUTANEDIONA. 99%	39
4.1. SÍNTESE DE [CU(SCN)(BTA)(PY)].....	39
4.2. SÍNTESE DE [CU(SCN)(DBM)(PY)].....	39
4.3. PREPARO DA DISPERSÃO POLIMÉRICA DE POLIESTIRENO A 15% COM OS CRISTAIS DE [CU(SCN)(BTA)(PY)] E [CU(SCN)(DBM)(PY)].....	40
4.4. PREPARO DAS NANOFIBRAS DE PS/[CU(SCN)(BTA)(PY)] E PS/[CU(SCN)(DBM)(PY)].....	40
4.5. ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR) 41	
4.6. MEDIDAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	41
4.7. ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E	

ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS)	42
4.8. ANÁLISE MICROBIOLÓGICA DO [CU(SCN)(BTA)(PY)] E [CU(SCN)(DBM)(PY)] A PARTIR DO MÉTODO DE DIFUSÃO SEGUNDO KIRBY- BAUER	42
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
PARTE 1: CRISTAIS DE [CU(SCN)(BTA)(PY)] E [CU(SCN)(DBM)(PY)] E APLICAÇÕES MICROBIOLÓGICAS	43
5.1. OBSERVAÇÕES MACROSCÓPICAS DAS SÍNTESES DOS COMPLEXOS [CU(SCN)(BTA)(PY)] E [CU(SCN)(DBM)(PY)]	43
5.2. ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER DOS COMPLEXOS [CU(SCN)(BTA)(PY)] E [CU(SCN)(DBM)(PY)]	46
5.3. DIFRAÇÃO DE RAIO DOS COMPLEXOS [CU(SCN)(BTA)(PY)] E [CU(SCN)(DBM)(PY)]	50
5.4. CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)	52
5.5. ATIVIDADE ANTIBACTERIANA DOS CRISTAIS DE [CU(SCN)(BTA)(PY)] E [CU(SCN)(DBM)(PY)]	64
PARTE 2: PREPARAÇÃO DAS NANOFIBRAS DE [CU(SCN)(BTA)(PY)] E [CU(SCN)(DBM)(PY)] A PARTIR DO CRESCIMENTO DE CRISTAIS DE <i>IN SITU</i>....	67
5.6. OBSERVAÇÕES MACROSCÓPICAS DA PREPARAÇÃO E DAS NF_[CU(SCN)(BTA)(PY)] E NF[CU(SCN)(DBM)(PY)]	67
5.7. MEV DAS NANOFIBRAS DE POLIESTIRENO	68
.....	69
5.8. MEV E EDS DAS NF_[CU(SCN)(BTA)(PY)] E NF[CU(SCN)(DBM)(PY)]	69
6. CONCLUSÃO	77
7. PERSPECTIVAS	79
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80

1. INTRODUÇÃO

O uso de antibióticos pela humanidade tem se mostrado como uma estratégia eficiente quanto ao combate de infecções bacterianas que podem causar diversas doenças, inclusive a morte. Porém a utilização indiscriminada destes medicamentos pode acarretar na evolução de bactérias que sejam cada vez mais resistentes aos tratamentos convencionais. Desta forma é estratégico o estudo e a preparação de novos tipos de agentes antimicrobianos (RAI et al., 2016). É conhecido que o cobre, metal de transição, apresenta uma expressiva atividade antimicrobiana. Porém o exato mecanismo que causa a morte microbiana através deste metal ainda é controverso. Há estudos que apontam que o cobre causa danos nas membranas e se infiltra nas células induzindo uma resposta endógena por estresse oxidativo através da geração de espécies reativas de oxigênio (ERO) (SALAH; PARKIN; ALLAN, 2021). Sabe-se também que, as propriedades químicas e físicas deste elemento são influenciadas pelo ambiente químico ao seu redor. Trabalhos recentes têm demonstrado que a preparação de complexos de cobre tem ganhado destaques quanto as suas ações antiviral, antibacteriana, antifúngica, anticâncer (BHANDARKAR; PATHARE; KHOBRAGADE, 2023; ENAMULLAH et al., 2024; GOMES DA SILVA DANTAS et al., 2018). Para este último os complexos apresentaram baixas citotoxicidade quando comparadas as drogas anticâncer baseadas em metais, tais como: platina, cisplatina, carboplatina, etc (WU et al., 2024). Pesquisas anteriores demonstram que a atividade antimicrobiana de sistemas complexos normalmente apresenta melhores resultado do que os precursores puros. De fato, o aumento do caráter lipofílico da espécie complexa facilita a entrada do íon de cobre na célula promovendo uma quebra na barreira permeável da mesma interferindo nos processos celulares normais (ABDUL-SATTAR MOHAMED; NUMAN, 2023).

Devido às suas singulares características estruturais, funcionalidades químicas e capacidade de enolização, complexos metálicos de β -dicetona têm sido extensivamente utilizados em produtos farmacêuticos (MAHESHA et al., 2023a). Derivados de β -dicetonas exibem propriedades biológicas tais como: atividade antibacteriana, anticâncer, antioxidantes, anticonvulsivante, anti-inflamatório, antiúlcera (DJOKO et al., 2015a; HEMA et al., 2020; INESI, 2017; JOKSIMOVIĆ et al., 2016a; KHAMIDULLINA et al., 2019; KHOR et al., 2019; LEMIRE; HARRISON; TURNER, 2013; MAHESHA et al., 2020; OMOREGIE et al., 2022). Combinando o

cobre com as β -dicetonas formando complexos de coordenação tem-se que estes sistemas apresentam propriedades farmacológicas interessantes, como: atividades antidiabéticas, antimicrobianas, antioxidante, etc. (OMOREGIE et al., 2022), (HEMA et al., 2021). Isto aponta para o potencial desses sistemas na agregação ou até substituição dos tratamentos convencionais na área da saúde, podendo assim mitigar as resistências bacterianas a antibióticos já estudados. Além destes, foi verificado que complexos de cobre contendo piridina também são promissores para as referidas aplicações. Sabe-se que composto de piridina, possui propriedades terapêuticas melhoradas em atividades antimicrobiana, antiviral, antitumoral, analgésica, anticonvulsivante, anti-inflamatória, antioxidante, anti-Alzheimer, antiúlcera ou antidiabética (ABALINTSINA et al., 2022; ALIZADEH; EBRAHIMZADEH, 2021; MARINESCU; POPA, 2022). Estas evidências apontam que um sistema contendo cobre e ligantes misturados de β -dicetonas e piridina pode ser promissor. Os complexos obtidos por β -dicetonas ou piridina com cobre são matérias do tipo OD ou são sistemas cristalinos macroscópicos quando sólidos. A modificação do designer de obtenção destes matérias no sentido de ampliar a gama de aplicação destes pode ser uma estratégia interessantes. Para tal, um caminho a ser considerado é a combinaçãodestes compostos de coordenação com polímeros convencionais. Estes por sua vez apresentam uma maior versatilidade quanto ao design. A obtenção de diferentesmatérias sobre a forma de nanofibras tem demonstrado interesse de diversos cientistas ao logo dos últimos anos. Isso ocorre devido as diversas possibilidades de aplicações dos matérias sob este formato unidimensional (VICTORIA SCHULTE- WERNING et al., 2024; WALDEN et al., 2024; ZHENG et al., 2024).

Ao longo as últimas décadas a eletrofiação ganhou destaque por ser um método versátil de produção de fibras com aplicações em filtração, biotecnologia, sensores, energia, alimentos, embalagens de alimentos, indústrias agrícolas, engenharia de tecidos, curativos, etc (JIANG et al., 2024a, 2024b; LIU et al., 2023; NORUZI, 2016; RAHMATI et al., 2021; SHERAZ et al., 2023). O método é baseado na aplicação de uma diferença de potencial, tipicamente de 3 a 20 KV, entre uma solução polimérica ou fundido (normalmente contida em uma seringa) e um anteparo metálico (TAYLOR, 1969; XUE et al., 2019a). A aplicação da alta voltagem induz a formação de um jato que é ejetado da ponta da seringa formando uma fibra fina que a partir da alta superfície de contato com o ar evapora o solvente rapidamente, e assim

fibras finas são obtidas (MORIKAWA; GREEN; NARAGHI, 2018). Devido à faixa de diâmetro em nano ou micro escala das fibras eletrofiadas, as malhas nanofibras eletrofiadas possuem alta área superficial e estrutura altamente porosa, além disso, a flexibilidade de design e o fácil encapsulamento de agentes ativos são uma grande vantagem das nanofibras eletrofiadas (AYTAC et al., 2017). Desta forma a dissolução de cristais em uma suspensão polimérica a fim de se obter um material compósito demonstra uma estratégia promissora para a preparação de um curativo com atividade antimicrobiana, anti-inflamatória, antifúngica, etc.

No referido trabalho foram realizadas sínteses de dois diferentes compostos de coordenação a base de β -dicetonatos de cobre a fim de averiguar as suas capacidades antimicrobianas. Para tal fim os ligantes β -dicetonas escolhidos foram um não simétrico e o outro simétrico, sendo eles o: 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona (BTA) e o 1,3-difenil-1,3-propanodiona (DBM), respectivamente. No sentido de buscar ampliar as possibilidades de manipulações e utilização destes cristais, os mesmos foram preparados sob a forma de compósitos de nanofibras poliméricas com matriz de poliestireno a partir do método de eletrofiação.

Por fim, cabe destacar que na literatura há diversos estudos que tratam de β -dicetonatos de cobre demonstrando que estes tipos de complexos, apresentam potencialidades de aplicações em atividades antimicrobianas, antitumorais, anti-inflamatórias, catalíticas, etc. (MAC LEOD et al., 2012; OMOREGIE et al., 2022; POLLONI et al., 2019). Porém ainda são escassas as pesquisas com preparação destes sistemas em nanofibras poliméricas através do método de eletrofiação. Pois, no site “sciencedirect.com” há apenas 16 estudos disponíveis contendo as palavras-chave: *β -diketonates copper* e *electrospinning*. Assim, este trabalho se destaca por ser pioneiro nos estudos de cristais de cobre crescidos *in situ* com β -dicetonatos e piridina obtidos a partir do processamento deste sob a forma de nanofibras por eletrofiação.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral:

Preparar compostos de β -dicetonatos com cobre que apresentem atividades antimicrobianas e incorpora-los em nanofibras poliméricas através do método de eletrofiação.

2.2. Objetivos Específicos:

- Sintetizar compostos inéditos de [Cu(SCN)(BTA)(py)] e [Cu(SCN)(DBM)(py)] a partir do método de cristalização por evaporação do solvente;
- Caracterizar os cristais obtidos a partir das técnicas de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difração de raio X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS);
- Realizar ensaios microbiológicos, pela técnica de método de difusão segundo Kirby- Bauer, para identificação da atividade antimicrobiana dos cristais obtidos;
- Obter nanofibras, partir do método de eletrofiação, com os novos cristais sintetizados através da cristalização *in situ* na matriz polimérica de PS.

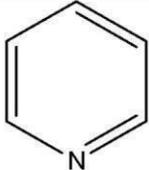
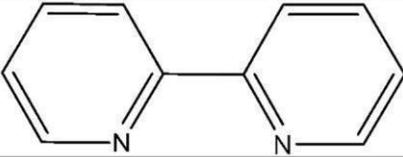
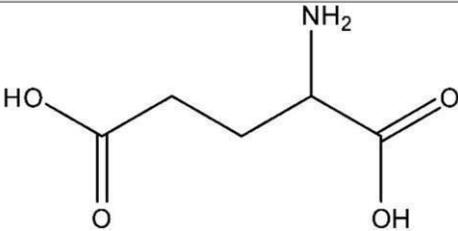
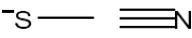
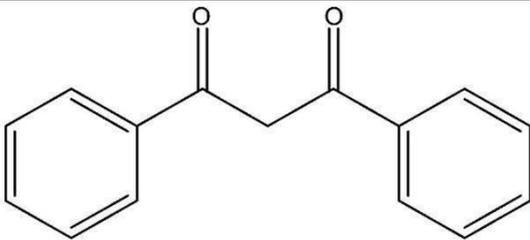
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Compostos de coordenação com Cobre

O estudo dos compostos de coordenação em geral começou no século XIX com os trabalhos de Alfred Werner, um químico suíço que desenvolveu a teoria da ligação de coordenação e recebeu o Prêmio Nobel de Química em 1913 por seus estudos nesse campo. Werner mostrou que muitos compostos complexos podem ser descritos como complexos de ligação de coordenação entre um átomo central metálico e um ou mais ligantes ao seu redor (LEE, 1999).

Os compostos de cobre podem existir em várias formas de oxidação, sendo as mais comuns Cu(I) e Cu(II). O cobre é um átomo particularmente interessante para estudos de complexos de coordenação devido à sua capacidade de adotar geometrias de coordenação variadas, como quadrado planar, tetraédrica, octaédrica, entre outras (MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014). Esses compostos geralmente são formados por um íon central de cobre de carga positiva. Os ligantes podem ser moléculas neutras ou íons que doam pares de elétrons para o íon de cobre, formando ligações covalentes coordenadas. Entre os ligantes mais comuns estão os íons halogenetos (MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014) (como o cloreto, brometo e iodeto), água, amônia, cianeto, entre outros como apresentados na tabela 1.

Tabela 1: Ligantes típicos e seus nomes utilizados em compostos de coordenação.

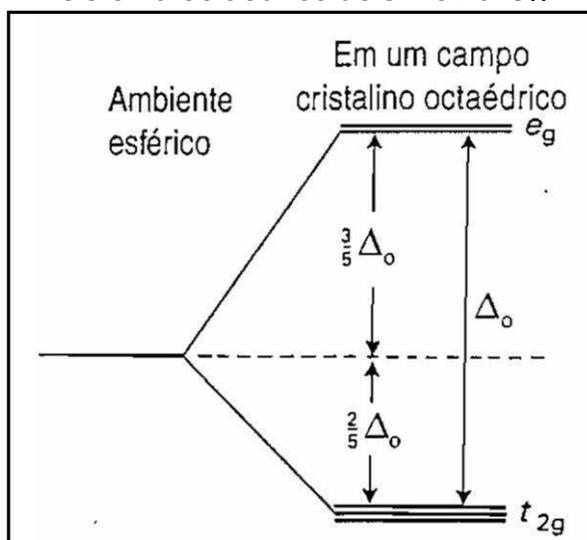
Nome	Fórmula	Abreviatura
Piridina		pi
2,2-bipiridil		bipy
Ácido L-glutâmico		Glu
Tiocianato		[SCN ⁻]
Dibenzoilmetano		DBM

Fonte: A autora
(2024)

Vale destacar que podem existir mudanças de propriedades quando o metal forma um complexo com o ligante como: cor, solubilidade, reatividade, estabilidade, propriedades magnéticas e condutividade elétrica. Em relação a mudança de cor ela pode ocorrer devido à absorção seletiva de certas frequências de luz pelos elétrons nos orbitais *d* do metal, porém estas transições só serão permitidas se o cobre estiver em um estado de oxidação maior do que 2+. O cobre tem número atômico 29 o que lhe confere, quando neutro, a configuração eletrônica com orbital *d* contendo 10 elétrons, isto é totalmente preenchido. Quando o Cu perde 2 ou mais elétrons, e é localizado em um sistema octaédrico o orbital *d* passa a ser semipreenchido, permitindo assim a transição entre orbitais *d* que apresentaram quebra de degenerescência. Os orbitais *d*, de degenerescência 5, em um ambiente esférico podem se desdobrar em ao menos dois orbitais de degenerescência 2, no caso de orbitais "e" e um de degenerescência 3 (no caso dos *t*₂). Esta variação do número de orbitais

degenerados no Cu está relacionada ao ambiente químico ao redor do íon metálico. Assim sendo, em havendo um ambiente octaédrico para este sistema de simetria O_h é previsto de acordo com a teoria do campo cristalino (TCC), complementada para teoria do campo ligante (TCL), que os orbitais d do cobre sofrerão o desdobramento apresentado na Figura 1. Aonde o delta do octaedro (Δ_o) representa a energia dos fótons absorvida que promoverá o(s) elétron(s) dos orbitais t_{2g} para os e_g do composto.

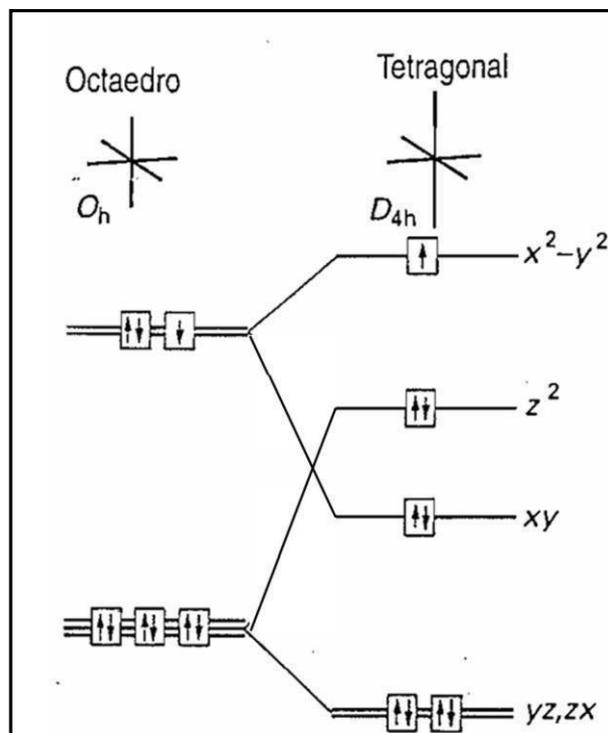
Figura 1: Diagrama de níveis de energia para o desdobramento dos orbitais d em um sistema octaédrico de simetria O_h .



Fonte: Atkins (2003)

Porém é sabido que complexos de cobre apresentam comumente distorções tetragonais ou efeito Jahn-Teller com números de coordenação igual a 4, 5 e geometrias predominantemente quadrado planares (de simetrias D_{4h}) ou piramidal de base quadrada, respectivamente. Considerando os sistemas quadrado planares, o desdobramento do campo cristalino dos orbitais d, através das distorções tetragonais, pode ser descrita de acordo com a Figura 2. Nota-se no diagrama que as transições d dos sistemas distorcidos apresentam energias diferentes, das aquelas em sistemas octaédricos pois os desdobramentos dos orbitais e_g e t_{2g} da simetria O_h , geram orbitais d com diferentes de energias aonde podem ocorrer transições d_{xy} e d_{z^2} para o orbital $d_{x^2-y^2}$ (SCIORTINO et al., 2020).

Figura 2: Efeito de distorção tetragonal para sistemas inicialmente de simetria O_h , passando para sistemas D_{4h} . A ocupação eletrônica é para um orbital d^9 .



Fonte: Adaptado de Atkins (2003)

A distorção tetragonal descrita ocorre para diminuir a energia do complexo afetando significativamente as propriedades óticas dos compostos de coordenação de cobre.

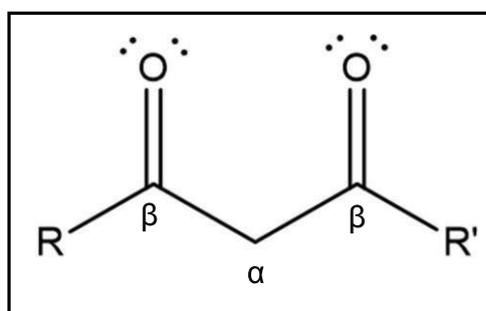
A química dos complexos de cobre é relevante em muitas aplicações práticas. Por exemplo, complexos de cobre são usados em catalisadores para reações orgânicas, síntese de polímeros. Na medicina, compostos de cobre são estudados como excelentes agentes anticancerígenos, antibacterianos e antimicrobiano (CLIMOVA et al., 2023; MOHANAN; DEVI, 2006; SALAH; PARKIN; ALLAN, 2021). A ação antimicrobiana do cobre e de seus complexos está associada principalmente à sua capacidade de interferir nas membranas celulares dos microrganismos, bem como na produção de espécies reativas de oxigênio (ERO) dentro das células bacterianas. Esses processos podem causar danos irreversíveis às células bacterianas, levando à sua morte. Desta forma o estudo de novos compostos de coordenação com cobre é interesse no desenvolvimento de sistemas com novas propriedades distintas dos sistemas de cobre puro, ou a de ligantes puros. Pois dentro

da química de coordenação, a formação do complexo pode gerar em um único composto propriedades agregadas tanto do cobre quanto do ligante, além de uma nova propriedade do sistema através de efeito sinérgico do metal com o ligante. Por exemplo, em aplicações antimicrobianas estudos anteriores demonstraram que a formação de complexos de cobre pode diminuir a lipofilicidade do metal ocasionando uma maior efetividade na entrada deste metal nas células. Assim estes compostos potencializam a ação antimicrobiana do metal através do efeito endógeno (de dentro para fora) na morte de células bacterianas. Para tais aplicações um dos sistemas que têm sido estudados ao longo das últimas décadas que atuam como ligantes bidentados no cobre, são aqueles formados por β -dicetonas, ligantes estes que serão abordados no tópico a seguir.

3.2. β -dicetonas com Cobre

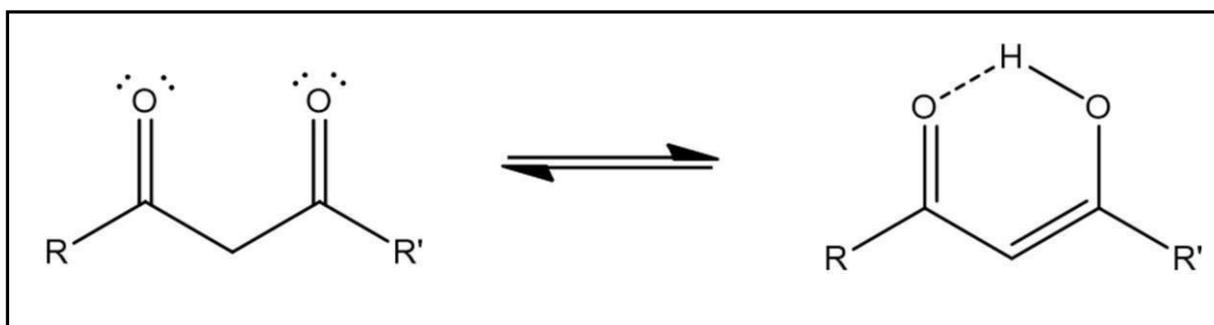
As β -dicetonas são compostos orgânicos que apresentam como fórmula estrutural básica aquela apresentada na Figura 3 aonde há dois grupos carbonilas são ligados a um metil central. O carbono do grupo metila é denominado de carbono α , enquanto que aqueles ligados diretamente a este são denominados de carbono β .

Figura 3: Unidade básica de uma β -dicetona



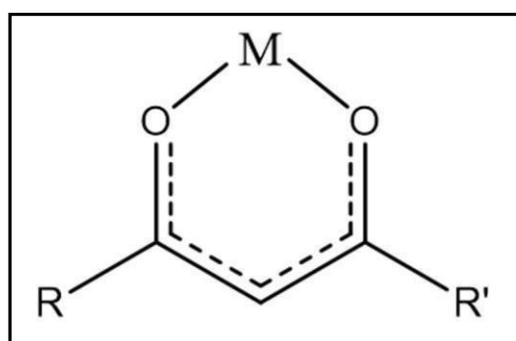
Fonte: A autora (2024)

A princípio há dois hidrogênios ligados ao carbono α , que por sua vez apresentam um caráter ácido, assim sendo facilmente ionizado. O processo de desprotonação das β -acarreta na formação de um tautomerismo ceto-enólico apresentado na Figura 4 (VIGATO; PERUZZO; TAMBURINI, 2009).

Figura 4:Tautomerismo ceto-enólico da β -dicetona

Fonte: A autora (2024)

Devido a possibilidade de formação de ligação coordenada através dos “O” presentes nas β -dicetonas estes compostos são muito estudados como ligantes em estruturas de complexos, aonde comumente há a coordenação bidentada dos oxigênios com íons metálicos. Esta interação pode acarretar na formação de um pseudo anel de seis membros estabilizado por ressonância, como apresentado na Figura 5, aonde os O atuam como bases, enquanto que o metal (M) como ácido (HEMA et al., 2020)(PETTINARI; SANTINI, 2017).

Figura 5:Estrutura de anel de seis membros formado a partir do β -dicetonato comum metal (M).

Fonte: A autora (2024)

A combinação de β -dicetonas com metais de transição, para a obtenção de novos complexos, tem sido objeto de estudo ao longo dos últimos anos. Em especial os complexos de Cu (II) são considerados agentes antimicrobianos promissores e potenciais moduladores de doenças autoimunes (DJOKO et al., 2015b; JOKSIMOVIĆ et al., 2016b). É sabido que a natureza do ligante orgânico nestes complexos, tem um

papel fundamental na bioatividade destes complexos de coordenação. Desta é pertinente o estudo da preparação de β -dicetonatos de cobre, tendo em vista as importantes aplicações destes como agentes antibacterianos, antivirais, antidiabéticos, antioxidantes, etc. (OMOREGIE et al., 2022)(SHEIKH et al., 2013).

3.3. Desafios e Fronteiras na Engenharia de Cristais.

Os cristais desempenham um papel crucial na ciência e engenharia devido à sua estrutura ordenada e propriedades únicas. Em química, os cristais são essenciais para o estudo da estrutura molecular e para a análise de compostos através da cristalografia de raios X (SMART LESLEY E.; MOORE A. ELAINE, 2005). Na biologia, a cristalografia de proteínas é vital para entender a estrutura e função das biomoléculas. Na eletrônica, cristais semicondutores, como o silício, são a base da fabricação de chips e dispositivos eletrônicos. Na medicina, cristais são usados em tecnologias de imagem e em terapias, como a radioterapia (DRENTH, 1994). Apesar dos avanços significativos, a engenharia de cristais enfrenta vários desafios. A síntese de cristais perfeitos, a previsão de suas propriedades a partir da estrutura, e a manipulação de cristais em escala nanométrica são áreas com lacunas de conhecimento. Entender os mecanismos de crescimento cristalino e controlar defeitos são essenciais para melhorar a performance dos cristais em aplicações tecnológicas (OLIVEIRA, 2016). Com isso avançar no entendimento e manipulação dos cristais é crucial para diversas aplicações tecnológicas e científicas. Dentro da engenharia de cristais, dentro outros métodos de preparação, podem ser citados os métodos de crescimento de cristais como: método de solução que é o crescimento de cristais a partir de uma solução supersaturada, Método de Fusão que tem o crescimento de cristais a partir de um material fundido, deposição de vapor químico (CVD) usada para criar camadas finas de cristais, e o método de Bridgman que é o crescimento de cristais a partir de um material fundido, resfriando-o lentamente (CUNHA, 2008).

3.4. Tiocianato de Cobre

O tiocianato de cobre é um composto químico de grande interesse devido às suas propriedades únicas e potenciais aplicações em diversas áreas. Trata-se de um sal formado pela combinação do íon cuproso Cu^+ com o íon tiocianato SCN^- ,

resultando na fórmula CuSCN (“<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/61264>”, [s.d.]). Este composto pode ser obtido através da reação entre cobre em pó, sulfato de cobre e o tiocianato de potássio em solução aquosa (LV et al., 2016).

Apesar da sua importância, ainda há lacunas significativas no entendimento completo das propriedades físicas, químicas e biológicas do tiocianato de cobre. Uma das áreas que carece de investigação mais aprofundada é a sua atividade biológica e toxicidade. Estudos têm sugerido que o tiocianato de cobre pode ter potenciais efeitos tóxicos em organismos vivos, porém, a extensão desses efeitos e os mecanismos envolvidos ainda não foram totalmente elucidados. Compreender a toxicidade do tiocianato de cobre é crucial para garantir a sua segurança em possíveis aplicações industriais e ambientais (SALAH; PARKIN; ALLAN, 2021).

Outro desafio na pesquisa do tiocianato de cobre está relacionado às suas propriedades como precursores de matérias com atividades catalíticas. Este composto tem sido explorado como precursor na obtenção de catalisador em diversas reações químicas, devido à sua capacidade de promover reações específicas de forma. No entanto, o mecanismo exato pelo qual o tiocianato de cobre atua como catalisador ainda não foi completamente elucidado. Avançar no entendimento desses mecanismos pode levar ao desenvolvimento de novas metodologias sintéticas mais eficientes e sustentáveis (ZHAO et al., 2019).

Além disso, a aplicação do tiocianato de cobre na área de materiais também apresenta desafios significativos. Este composto tem sido investigado como precursor na síntese de materiais nanoestruturados, como nanobastões e nanopartículas (LI et al., 2015; MANIVELAN et al., 2024; YANG; ZHU; LI, 2005). No entanto, o controle preciso das propriedades estruturais e morfológicas desses materiais ainda é um desafio, limitando suas potenciais aplicações em dispositivos eletrônicos, catálise e medicina.

É evidente, portanto, que avançar no entendimento e na manipulação do tiocianato de cobre é de grande relevância científica e tecnológica. Esses avanços não apenas contribuirão para o desenvolvimento de novos materiais e tecnologias, mas também para a compreensão mais profunda dos processos químicos e biológicos envolvidos. Essa compreensão mais profunda pode levar a aplicações mais seguras e eficientes deste composto em diversas áreas da ciência e da indústria.

3.5. 4,4,4 -Trifluoro-1-Fenil-1,3-Butanodiona (BTA)

O 4,4,4-Trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona, conhecido também como BTA (SIGMA-ALDRICH, 2024), é um composto químico de interesse crescente na química orgânica e inorgânica devido às suas propriedades únicas proporcionadas pelos átomos de flúor e pela estrutura β -dicetona. Este composto tem sido amplamente estudado em várias aplicações, incluindo a formação de complexos metálicos, intermediários em sínteses orgânicas, e como ligando em catálise (["https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/aldrich/217042"](https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/aldrich/217042), [s.d.]; KAIM, 1994). A estrutura molecular do 4,4,4-Trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona é composta por uma cadeia de quatro carbonos com três átomos de flúor no primeiro carbono, um grupo fenil no quarto carbono, e grupos cetona nas posições 1 e 3, como apresentada na figura 6. Esta configuração confere ao composto uma alta estabilidade térmica e resistência a processos oxidativos (FAVRE; POWELL, 2013). Este composto é sólido à temperatura ambiente, com ponto de fusão entre 70-72°C. Sua solubilidade em solventes orgânicos como etanol, acetona e clorofórmio facilita seu uso em diversas reações químicas e processos industriais (SPEIGHT, 2017).

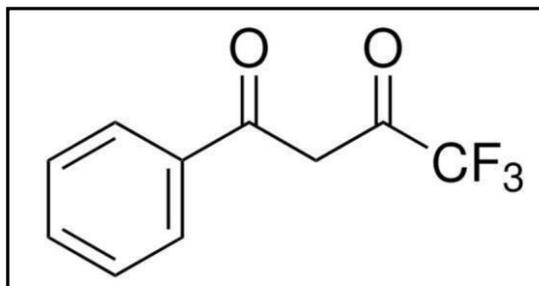
Uma das principais aplicações do 4,4,4-Trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona é como ligando na formação de complexos metálicos. A presença dos grupos cetona facilita a coordenação com íons metálicos, formando complexos estáveis que são utilizados em catálise, síntese de materiais avançados e em estudos de bioinorgânica (KAIM, 1994). O composto também é valioso como intermediário em sínteses orgânicas. A presença dos átomos de flúor e dos grupos cetona permite a introdução de funcionalidades adicionais e a modificação estrutural de moléculas alvo, o que é essencial na síntese de fármacos e outros produtos químicos finos (MARCH, 2007).

Pesquisas recentes têm explorado novas aplicações do 4,4,4-Trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona, incluindo seu uso em materiais avançados como precursores em filmes finos e em dispositivos eletrônicos. Estudos também estão sendo conduzidos para entender melhor sua interação com diferentes metais e seu potencial aplicação em catálise enzimática e processos biológicos (CLAYDEN, 2012).

O 4,4,4-Trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona é um composto de grande relevância na química moderna, com uma ampla gama de aplicações devido às suas propriedades únicas. A contínua pesquisa e desenvolvimento neste campo prometem

expandir ainda mais suas aplicações e aprofundar a compreensão de suas propriedades e reatividade.

Figura 6: Estrutura do 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona



Fonte: A autora (2024)

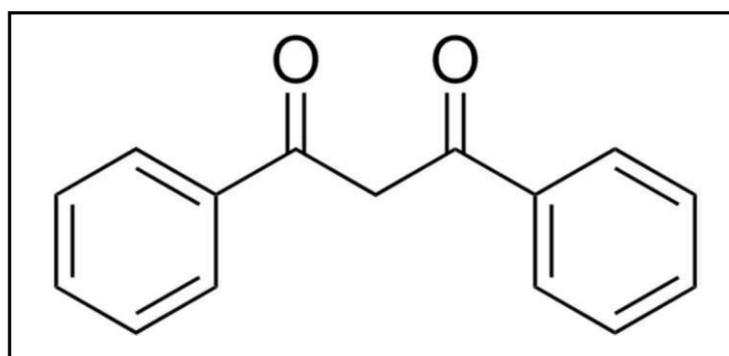
3.6. 1,3- Difenil-1,3-Propanodiona (DBM)

A síntese do 1,3-difenil-1,3-propanodiona pode ser realizada por várias metodologias. Uma das abordagens mais comuns envolve a condensação de benzaldeído com acetofenona na presença de uma base, como hidróxido de sódio, através da reação de Claisen-Schmidt. Outra abordagem inclui a reação de acilação de Friedel-Crafts de benzeno com ácido fenilacético. O 1,3-difenil-1,3-propanodiona apresenta propriedades que o tornam interessante tanto do ponto de vista teórico quanto prático. Este composto é conhecido por sua capacidade de formar complexos metálicos, devido à presença de grupos ceto que podem atuar como ligantes. Além disso, possui propriedades fotofísicas notáveis, como fluorescência, que são úteis em aplicações de sensores e materiais ópticos. As aplicações da 1,3-difenil-1,3-propanodiona são variadas. Em química medicinal, ela tem sido investigada como intermediário na síntese de compostos com atividade biológica, como antitumorais e antimicrobianos (JACKSON et al., 2002; SANTOS, 2022; • SUNDBERG, 2007).

O 1,3-difenil-1,3-propanodiona é uma β -dicetona e que como tal apresenta o um tautomerismo típico apresentado na figura 4. A estrutura química do composto é apresentada na figura 7. A partir da estrutura apresentada é possível verificar que este composto simétrico em relação ao seu grupo metila centra na molécula. Estudos anteriores demonstraram, através de cálculos teóricos e medidas de difração de raio X e ressonância magnética nuclear, que este composto apresenta um equilíbrio ceto-enólico em que há preferencialmente a coplanaridade dos anéis benzílicos (LAGIER;

VILA; OLIVIERI, 1994). Foi também demonstrado que este composto pode reagir com ésteres acetilênico e produzir sistemas oxadiazepínicos (SOULDOZI et al., 2007), cujos quais apresentam propriedades farmacológicas e biológicas interessantes tais como: atividade antimicrobiana, antifúngica e anticancerígena (DAENIKER; DRUEY, 1957; ISHIWATA; SHIOKAWA, 1970; O'CONNELL; PECK; SAMMES, 1983). Além de precursor da síntese de sistemas orgânicos, este pode atuar como ligantes em sistemas complexos. Trabalhos recentes demonstraram a preparação de nanofibras poliméricas a partir do método de eletrofiação, utilizando este ligante como complexante de íons de Magnésio (II) na obtenção de nanofibras com capacidade sensor fluorescente de íons cádmio (II) (SONG et al., 2023). Outras nanofibras florescentes contendo DBM como ligantes do íon Samário (III) apresentaram um aumento na fluorescência, devido a transferência de energia do DBM para o Sm (POOJA; DWIVEDI, 2024). Materiais bifuncionais também foram preparados a partir do DBM. Liang, Z. et al. demonstraram que não esferas de magnética funcionalizadas com grupos amina, combinadas com 1,6-hexametilediamina e o complexo de DBM com Európio apresentaram propriedades tanto magnéticas, quanto luminescentes (LIANG et al., 2024). Diante dos diversos estudos apontados os quais fazem as mais diversas aplicações de sistemas contendo o DBM, fica evidente que a preparação de novos compostos contendo esta molécula como precursora devam ser investigados. Em especial os complexos, pois como apontados estes podem apresentar propriedades antimicrobianas, luminescentes, antifúngicas, magnéticas, antidiabéticas, etc. (ISHIWATA; SHIOKAWA, 1970; LIANG et al., 2024; OMOREGIE et al., 2022; POOJA; DWIVEDI, 2024; SONG et al., 2023).

Figura 7: Estrutura química do 1,3-difenil-1,3-propanodiona



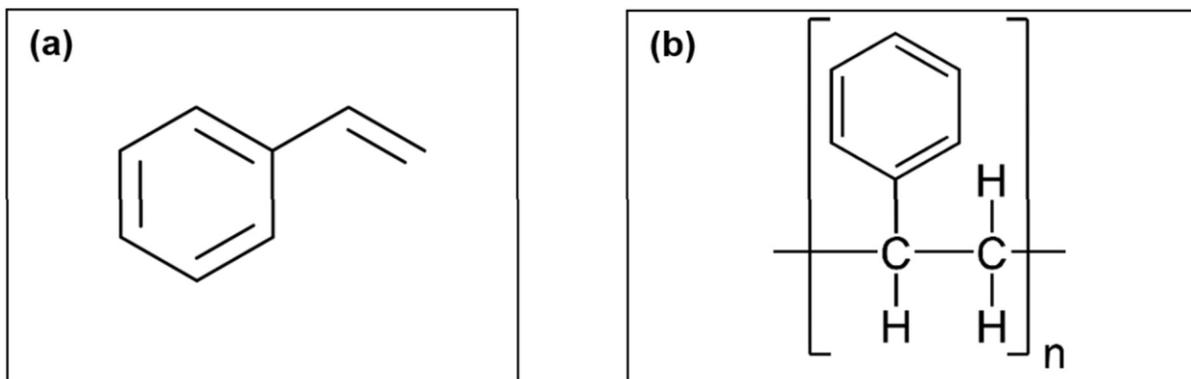
Fonte: A autora
(2024)

3.7. Polímeros e Poliestireno

A palavra "polímero" (derivada de *poly* + *mer*, que significa muitas partes) tem sua origem na língua grega e foi criada por Berzelius em 1832. Os polímeros representam uma categoria de novos materiais sintéticos amplamente utilizados em diversas áreas. Essa classe de compostos é constituída por moléculas de elevado peso molecular, formadas por unidades repetidas menores denominadas monômeros. Os plásticos são exemplos de polímeros que podem ser moldados em formas desejadas. Existem duas principais categorias de polímeros, cada uma com suas características distintas: os polímeros convencionais e os polímeros condutores, também conhecidos como polímeros não convencionais (DEY; MITRA; ALAM, 2023; K; ROUT, 2021). No presente trabalho utilizamos um polímero convencional, o poliestireno, ao qual será melhor abordado na próxima seção.

O poliestireno é um polímero amplamente utilizado na indústria de plásticos. Trata-se de um polímero termoplástico formado a partir do monômero estireno (KURODA et al., 2024). O estireno é um composto orgânico que possui uma estrutura de hidrocarboneto aromático, como representado na Figura 5(a). O processo de polimerização do estireno resulta na formação do poliestireno, cujo sua estrutura química é representada na Figura 5 (b), que pode ser encontrado em diferentes formas, incluindo o poliestireno expansível (EPS) e o poliestireno de alto impacto (HIPS), o qual foi utilizado neste trabalho. O EPS é comercialmente conhecido com o isopor e tem diversas aplicações, tais como isolamento térmico, na construção civil, como moldes para lajens, embalagens, etc. Já o HIPS é aplicado na confecção de objetos descartáveis, tais como copos, talheres, pratos, etc (GAUTAM; TSAI; CHEN, 2024).

Figura 8: Estrutura química do (a) Monômero estireno e (b) Poliestireno.



Fonte: A autora
(2024)

3.8. Eletrofiação

A técnica conhecida como eletrofiação, ou *electrospinning* em inglês, é utilizada para produzir fibras contínuas com diâmetros variados. Nos últimos anos, diversos grupos de pesquisa têm explorado essa técnica, devido à sua fácil implementação, baixo custo e capacidade de produzir fibras em escala nanométrica. Essas fibras têm potencial aplicação em uma variedade de áreas, incluindo fabricação de membranas para filtros, sensores, catálise, tecidos, guias de ondas e nanotrilhas para eletrônica (XUE et al., 2019b).

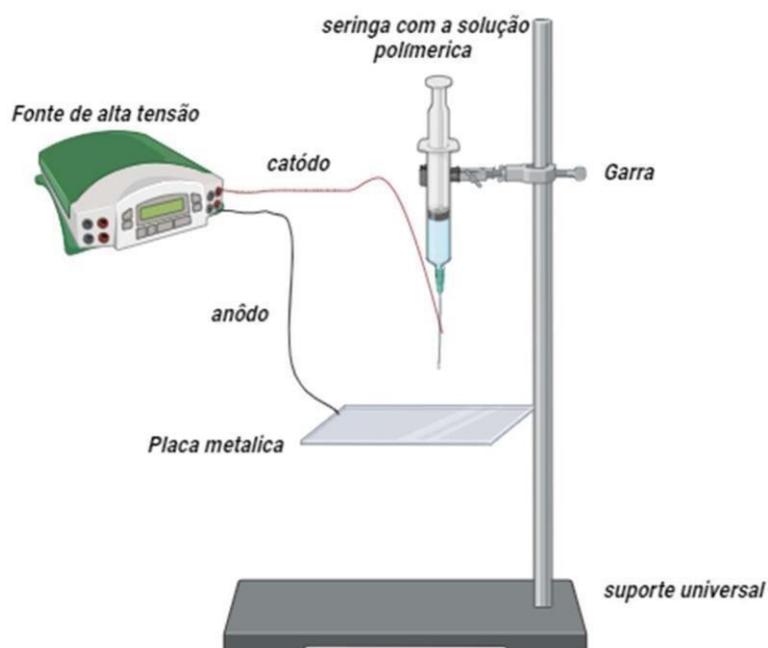
Comparativamente às fibras micrométricas (com diâmetros na faixa de $10\ \mu\text{m}$ a $100\ \mu\text{m}$), a utilização de fibras poliméricas na escala submicron a nanométrica ($10 \cdot 10^{-3}\ \mu\text{m}$ a $100 \cdot 10^{-3}\ \mu\text{m}$) oferece diversas vantagens. Nessas escalas, características notáveis como ampla área de superfície, desempenho mecânico aprimorado (por exemplo, rigidez e tração) e maior flexibilidade na funcionalização de superfícies são obtidas (VENMATHI MARAN; JEYACHANDRAN; KIMURA, 2024; XUE et al., 2019b).

A técnica de eletrofiação consiste na aplicação de um campo elétrico por meio de uma fonte de alta tensão sobre o fluxo de uma solução polimérica que sai de uma seringa conforme está ilustrado na Figura 6. A seringa pode ser posicionada verticalmente, com o fluxo controlado pela força gravitacional (Figura 6 (a)), ou horizontalmente (Figura 6 (b)), onde o fluxo da solução é regulado por uma bomba

injetora de seringa onde o campo elétrico é gerado entre a ponta da seringa e uma base metálica, podendo servir como coletor das fibras. Algumas outras montagens experimentais propostas apresentam vantagens específicas, especialmente no que diz respeito à coleta das fibras onde uma delas será mostrada no decorrer do trabalho(VENMATHI MARAN; JEYACHANDRAN; KIMURA, 2024; XUE et al., 2019b).

A operação na grande parte ocorre em temperatura ambiente e em condições atmosféricas, envolvendo: fonte de alta voltagem, uma seringa e um coletor das fibras e funcionando como aterramento ou polo negativo. A fonte de alta tensão libera cargas na solução polimérica, que é liberado em direção ao coletor (VISWANADAM; CHASE, 2013).

Figura 9:(a) Aparato de eletrofiação com a seringa na posição vertical e (b) horizontal.



(a)



(b)

Fonte: A autora
(2024)

Geralmente, o processo de eletrofiação é simples e formado pelas seguintes etapas: o polímero é completamente dissolvido para formar uma solução polimérica; em seguida, o fluido polimérico é introduzido na seringa, conectando-se os fios onde

contém o catodo na ponta da agulha e anodo no coletor, e, por fim, uma diferença de potencial tipicamente de 3 a 20 KV é induzida pela fonte. Em situações em que os solventes utilizados para dissolver os polímeros produzem odores como exemplo a piridina emitem vapores desagradáveis, é recomendável o uso de uma capela com exaustor (VENMATHI MARAN; JEYACHANDRAN; KIMURA, 2024; XUE et al., 2019b).

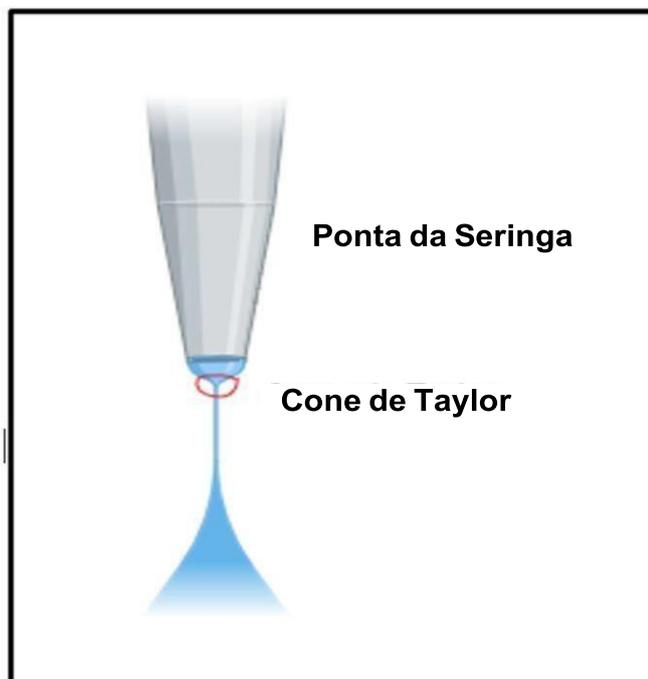
Quando a solução polimérica, que apresenta uma tensão superficial na ponta do capilar, é submetida ao processo, as cargas injetadas na superfície do líquido são atraídas pelo campo elétrico em direção ao coletor de cargas opostas. Essas cargas injetadas geram uma força contrária à força da tensão superficial do líquido. Quando o campo elétrico aplicado atinge um valor crítico, as forças elétricas repulsivas superam as forças de tensão superficial. Como resultado, um jato de solução carregada é liberado a partir da ponta da agulha, formando o que é conhecido como o "Cone de Taylor", conforme mostrado na Figura 10. O solvente é rapidamente evaporado devido à grande área superficial dos jatos, resultando na formação de uma fibra sólida fina e alongada (TAYLOR, 1969; VISWANADAM; CHASE, 2013).

Caso as forças de coesão do líquido não sejam suficientemente fortes para permitir a alongação do material, em vez de fibras, gotículas são ejetadas, e o processo é denominado *electrospray*. Geoffrey Ingram Taylor propôs uma equação que descreve a tensão crítica necessária para a formação do cone de Taylor (TAYLOR, 1969).

Na equação que Geoffrey Taylor (equação 1) propôs sobre a tensão crítica ele diz que: H é a distância entre os eletrodos, L é o comprimento da agulha na seringa, R é o raio do jato de saída e γ é a tensão superficial do fluido (TAYLOR, 1969).

$$V_c^2 = 4 \frac{H^2}{L^2} \left(\ln \frac{2L}{R} - \frac{3}{2} \right) (0,117\pi\gamma R) \quad (\text{equação 1})$$

Figura 10: Imagem representativa do Cone de Taylor formado na ponta da agulha durante a eletrofiação



Fonte: A autora
(2024)

A eletrofiação, uma técnica de processamento de polímeros que produz fibras ultrafinas por meio da aplicação de um campo elétrico, tem demonstrado um enorme potencial em diversas áreas de aplicação. Sua capacidade de criar fibras com diâmetros nanométricos e controle preciso das propriedades dos materiais resultantes torna-o extremamente versátil e promissor em uma variedade de aplicações (LI; XIA, 2004). Na Figura 11 é possível ver em destaque das possibilidades de aplicações da nanofibras poliméricas obtidas a partir do método de eletrofiação (ABADI et al., 2022).

Uma das áreas mais promissoras para a eletrofiação é a medicina regenerativa e a engenharia de tecidos. Neste campo, eletrofiação pode ser utilizada para produzir *scaffolds* tridimensionais que imitam a matriz extracelular, proporcionando um ambiente favorável para a adesão, proliferação e diferenciação celular. Esses *scaffolds* são empregados no reparo e regeneração de tecidos danificados, como ossos, cartilagens e pele, oferecendo soluções inovadoras para tratamentos médicos e terapias regenerativas (PAJOOH et al., 2024)(ABADI et al., 2022).

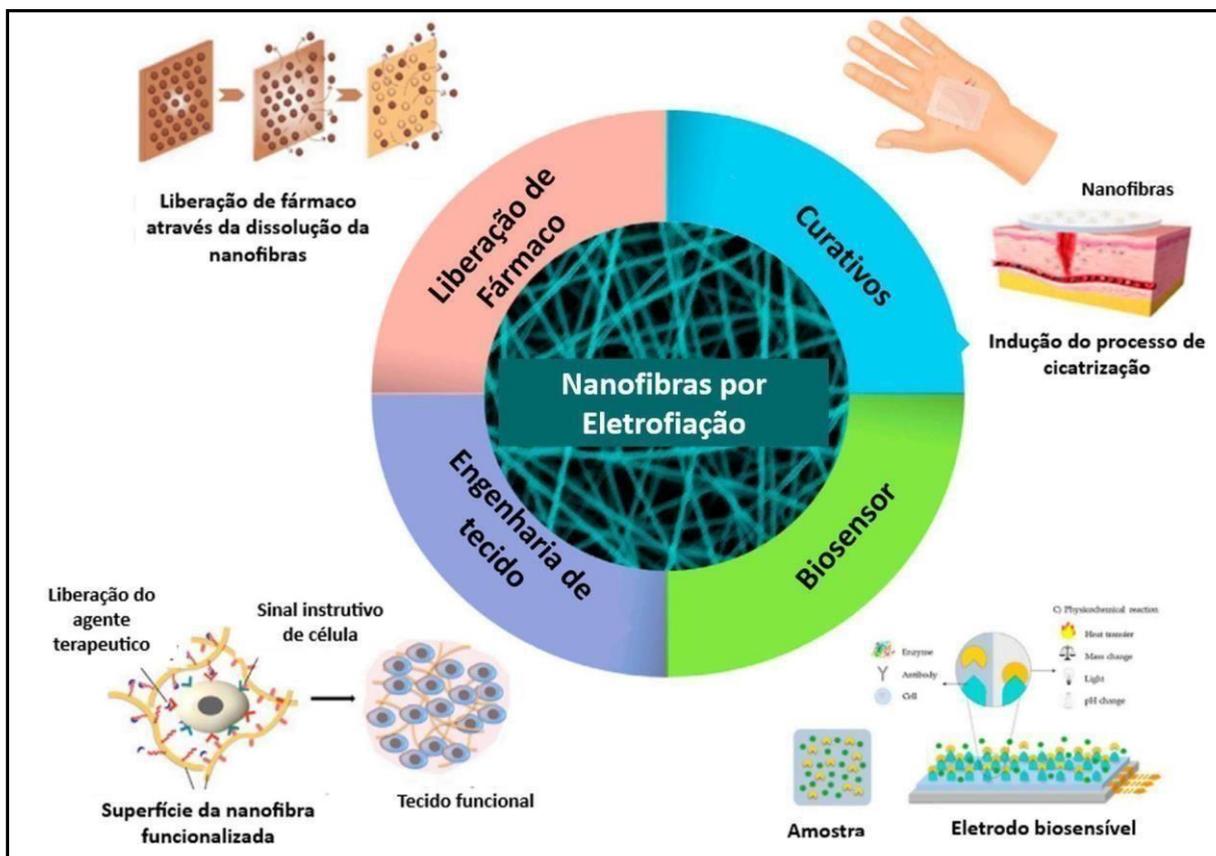
Além disso, a eletrofiação é utilizada na área de liberação controlada de medicamentos, onde as fibras nanométricas produzidas podem ser carregadas com

agentes terapêuticos e utilizadas para proporcionar uma liberação controlada e prolongada de medicamentos. Esses sistemas de liberação controlada são particularmente úteis em aplicações biomédicas, permitindo o tratamento localizado de doenças e lesões, minimizando os efeitos colaterais e melhorando a eficácia terapêutica (AFSHARIAN; RAHIMNEJAD, 2021; REN et al., 2018).

Outra aplicação importante da eletrofiação está na filtração de ar e água. As fibras ultrafinas produzidas por esta técnica são ideais para a fabricação de filtros eficientes que podem remover partículas finas e contaminantes de ar e água. Esses filtros são amplamente utilizados em sistemas de purificação de ar, tratamento de água e proteção ambiental, contribuindo para a melhoria da qualidade do ar e da água em diversas aplicações industriais e domésticas (DING et al., 2019; SU et al., 2017).

Além disso, a eletrofiação pode ser utilizada e aplicada na produção de têxteis técnicos e materiais funcionais, onde as fibras nanoestruturadas produzidas podem melhorar as propriedades dos tecidos, tornando-os mais leves, resistentes e funcionais. Esses materiais são utilizados em uma variedade de aplicações, incluindo vestuário esportivo, equipamentos de proteção individual e materiais de construção, proporcionando soluções inovadoras e de alto desempenho para diversas necessidades (QIU et al., 2019).

Figura 11: Possíveis aplicações das nanofibras poliméricas obtidas por eletrofiação.



Fonte: Adaptado de Abadi B. (2022)

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os reagentes utilizados neste trabalho, assim como o grau de pureza estão apresentados na tabela 2. Todos os reagentes foram utilizados sem prévia purificação.

Tabela 2: Lista de reagentes que foram utilizadas neste trabalho, contendo as seguintes informações: Fórmula molecular, pureza, massa molar e densidade.

Sinônimos	Reagente/Solvente	Marca
BTFA	4,4,4-TRIFLUORO-1-FENIL-1,3-BUTANEDIONA, 99%	Sigma- Aldrich
DBM	1,3-Difenil-1,3-Propanodiona, 98%	Sigma-Aldrich
Py	Piridina, 99%	Não informado
DMF	Dimetilformamida, 99,8%	Êxodo científica
CuSCN	Tiocianato de Cobre, 96%	Sigma-Aldrich
PS	Poliestireno, 99%	Sigma-Aldrich
Agar	Agar	Millipore

Fonte: A autora (2024)

4.1. Síntese de [Cu(SCN)(BTA)(py)]

A solução para a obtenção [Cu(SCN)(BTA)(py)] foi preparada através da pesagem de 1mmol de tiocianato de cobre (Sigma-Aldrich, EUA) e 1mmol de BTA (Sigma-Aldrich, EUA), isto é, concentrações equimolares para o CuSCN e o BTA. Os compostos pesados foram adicionados a 5mL de piridina em um balão de fundo redondo de 50 mL. O sistema então foi colocado em banho de glicerina em agitação magnética branda a 70° C por 3 horas. A solução então, foi retirada da agitação, transferida para um béquer e deixada em repouso por 96 horas a temperatura ambiente com recipiente aberto, até a completa evaporação do solvente. Os cristais obtidos foram então lavados duas vezes com tolueno e duas vezes com água.

4.2. Síntese de [Cu(SCN)(DBM)(py)]

A metodologia de preparo do [Cu(SCN)(DBM)(py)] foi a mesma utilizada para o [Cu(SCN)(BTA)(py)], trocando apenas o BTA pelo DBM.

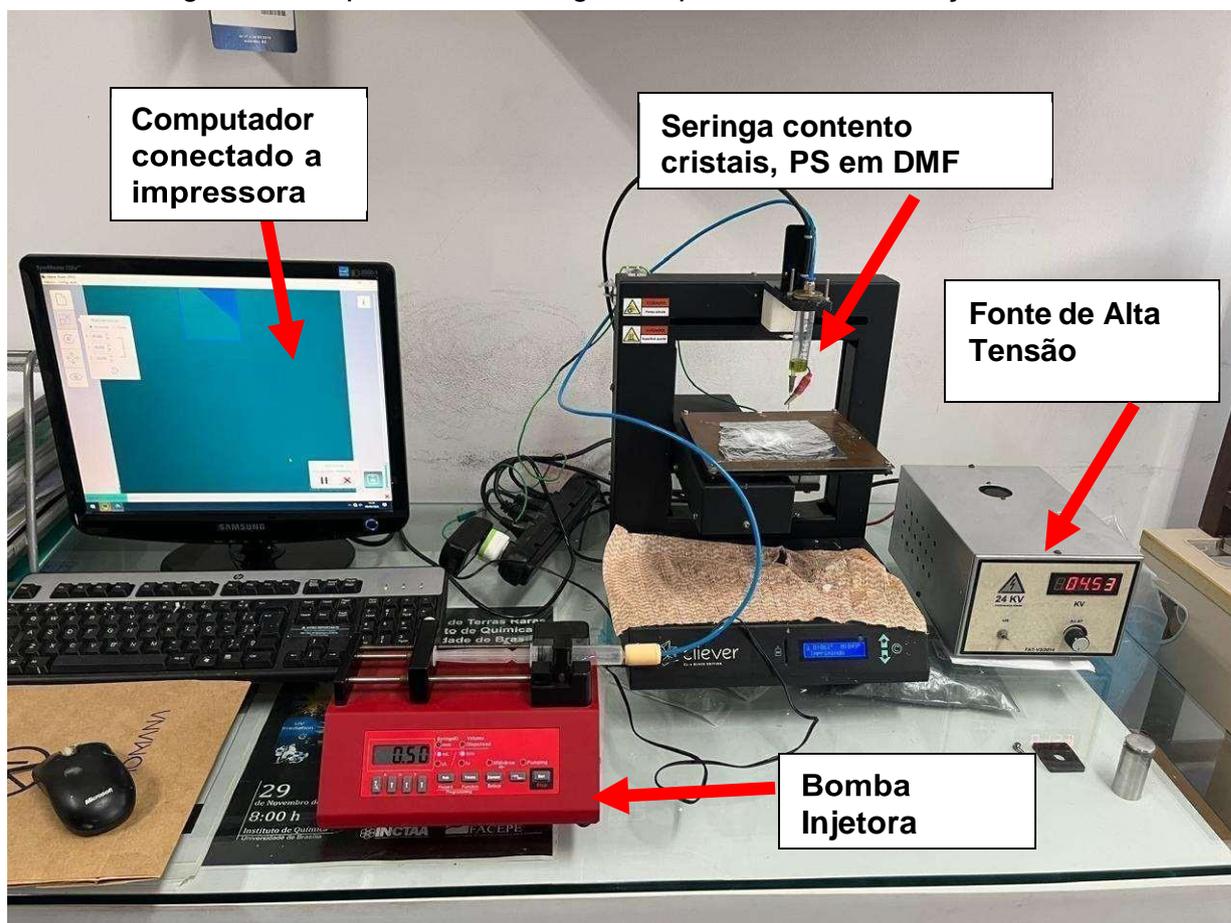
4.3. Preparo da dispersão polimérica de Poliestireno a 15% com os cristais de [Cu(SCN)(BTA)(py)] e [Cu(SCN)(DBM)(py)].

Foi preparado primeiramente, em um béquer, 20 mL de uma dispersão polimérica de poliestireno a 15% (m/m) em DMF. O béquer contendo a suspensão foi então tampado e deixado em agitação magnética branda, a temperatura ambiente, até a total dissolução de todo polímero. Em seguida foram adicionados 2,5 g dos cristais de [Cu(SCN)(BTA)(py)] e o sistema ficou sob agitação magnética a temperatura ambiente até a completa dissolução do cristal. Para a obtenção das nanofibras de [Cu(SCN)(DBM)(py)] o mesmo procedimento foi realizado, só que desta vez os cristais dissolvidos foram os de [Cu(SCN)(DBM)(py)].

4.4. Preparo das Nanofibras de PS/[Cu(SCN)(BTA)(py)] e PS/[Cu(SCN)(DBM)(py)].

As nanofibras de [Cu(SCN)(BTA)(py)] (NF_[Cu(SCN)(DBM)(py)]) e de [Cu(SCN)(DBM)(py)] (NF_[Cu(SCN)(DBM)(py)]) foram preparadas a partir do método de eletrofiação. O aparato de eletrofiação utilizado para o experimento foi o apresentado na Figura 12, aonde são destacados a fonte de alta tensão (de fabricação própria), a bomba de infusão, a seringa contendo a suspensão polimérica acoplada a uma impressora 3D CLIEVER/CL1 (BLACK EDITION) e o computador acoplado a impressora. A fonte de alta tensão foi ajustada para um potencial de 4 KV que foi aplicado entre a ponta da agulha (polo positivo - cátodo) e a placa coletora de metal (polo negativo - ânodo). A distância entre estes dois componentes foi mantida fixa a 3,5 cm e a bomba injetora foi ajustada para injetar um fluxo de 0,50 mL por segundo. O coletor metálico foi uma placa de cobre revestida com papel alumínio. A impressora foi programada para ficar realizando uma geometria quadrada de aresta igual a 40 mm até o término do processo.

Figura 12:Esquema de montagem experimental eletrofição utilizada



Fonte: A autora (2024)

4.5. Análise por Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

Os espectros de absorção no infravermelho dos cristais de $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{BTA})(\text{py})]_n$ e $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{DBM})(\text{py})]_n$ obtidos por meio das amostras em estado sólido, na forma de pastilhas diluídas em brometo de potássio (KBr). O espectrômetro BRUKER IFS66 FTIR foi utilizado e as análises foram conduzidas à temperatura ambiente na faixa de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, a passos de 1 cm^{-1} .

4.6. Medidas de Difração de raios X (DRX)

As medidas de difração de raio X (DRX) foram realizadas em um difratograma de raio X da marca Rigaku modelo smartlab utilizando a geometria de Bragg-Brentano($\theta:2\theta$) com radiação de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1,54\text{ \AA}$) com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. As amostras em pó dos cristais foram medidas com passos de $0,02^\circ$ durante um intervalo de tempo de 2 segundos em um intervalo angular de 10° a 50° .

4.7. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)

Para analisar a morfologia dos materiais produzidos bem como sua composição foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura com acoplamento de detector EDS do tipo 40 ultim max da Oxford Instruments. As amostras foram antecipadamente postas em *stubs* de alumínio onde continham fita de carbono e metalizadas com uma fina camada de ouro (aproximadamente 10 nm). O equipamento utilizado para esta análise foi um microscópio eletrônico de Varredura TESCAN/MIRA 3 do tipo FEG.

4.8. Análise microbiológica do [Cu(SCN)(BTA)(py)] e [Cu(SCN)(DBM)(py)] a partir do Método de difusão segundo Kirby- Bauer

Para os testes microbiológico, para a medida da ação antibacteriana, o método utilizado foi o de disco-difusão segundo Kirby- Bauer. Na realização das análises microbiológicas inicialmente foram inoculados 1 mL de 6 tipos de bactérias, as bactérias utilizadas foram: tubo 1: *Enterococcus faecalis* (ATCC 6057), tubo 2: *Bacillus Subtilis* (ATCC 6633), tubo 3: *Escherichia Coli* (ATCC 25922), tubo 4: *Pseudomonas Aeruginosa* (ATCC 27853), tubo 5: *Klebsiela Pneumoneae* (ATCC 29665) e tubo 6: *Staphylococcus Aureus* (ATCC 6538). Cada tubo foi colocado 10 mL de caldo nutriente e incubado em uma estufa a 37°C por 24 horas, após isso os tubos foram retirados e placas foram semeadas com 0,01 mL da suspensão do micro-organismo pelo método de esfregaço na superfície do Agar, o esfregaço foi realizado por toda a placa com um Swab. Após esta etapa as placas incubadas em estufa bacteriológica a temperatura de 37° C por 24 horas. Para o teste de disco de difusão as seguintes etapas foram seguidas para cada uma das seis bactérias: três discos de papeis de 6 mm foram embebidos um com Amoxicilina, o segundo com cristais de [Cu(SCN)(BTA)(py)] e o terceiro com [Cu(SCN)(DBM)(py)]. As concentrações das soluções utilizadas foram de 0,1 g/mL para os três compostos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

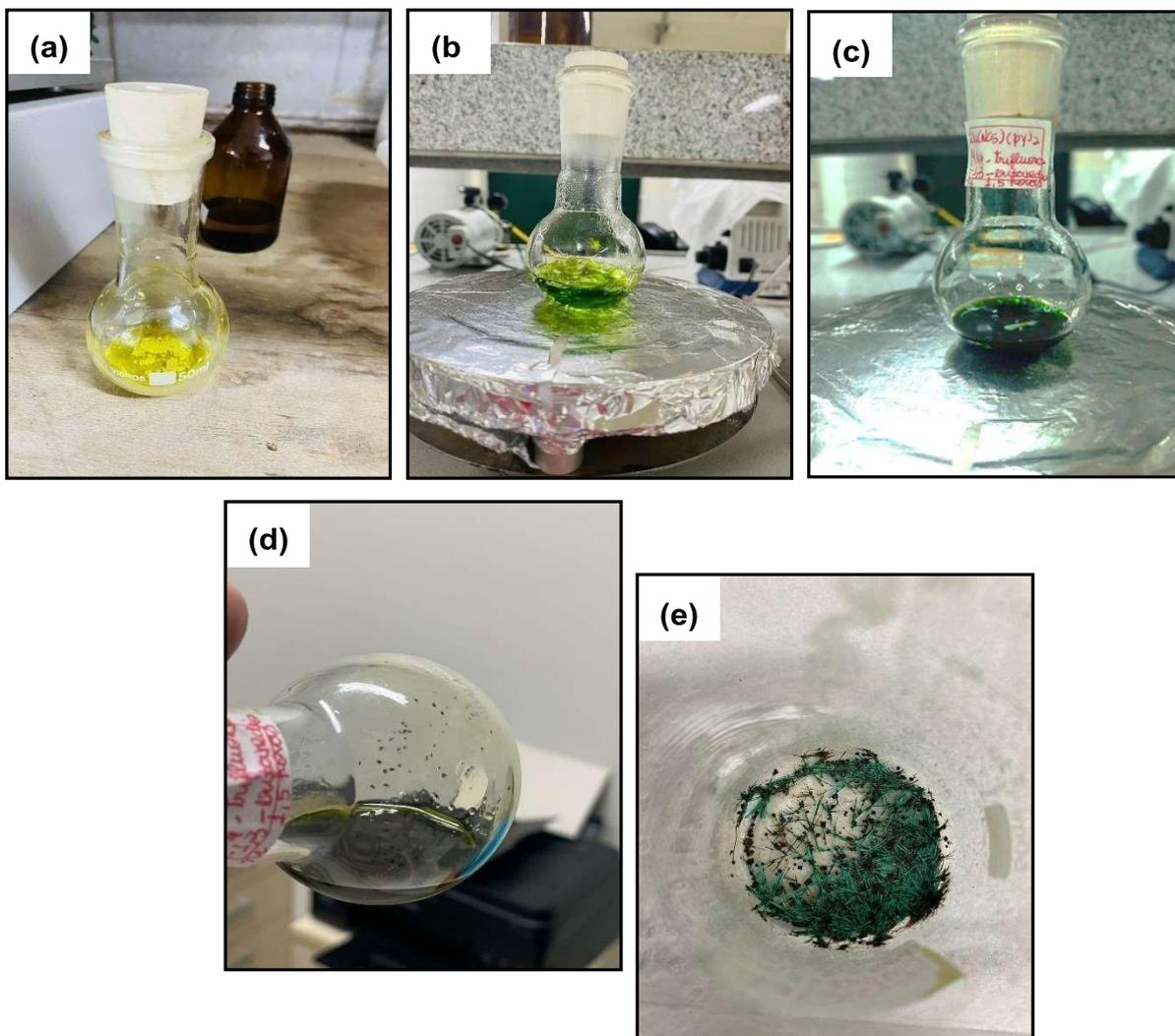
Este tópico será dividido em duas partes, sendo a primeira os resultados e discussão da síntese dos cristais obtidos de $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{BTA})(\text{py})]$ e $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{DBM})(\text{py})]$ onde os mesmos foram lavados com tolueno e os testes microbiológicos dos mesmos. Já a segunda parte será restrita a preparação e caracterização, por MEV e EDS, das nanofibras dos cristais obtidas a partir do método de eletrofiação.

PARTE 1: CRISTAIS DE $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{BTA})(\text{PY})]$ E $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{DBM})(\text{PY})]$ E APLICAÇÕES MICROBIOLÓGICAS.

5.1. Observações Macroscópicas das Sínteses dos Complexos $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{BTA})(\text{py})]$ e $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{DBM})(\text{py})]$

Primeiramente serão apresentados e discutidos os resultados observados macroscopicamente quanto ao preparo dos dois complexos. Quando foram adicionados precursores do $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{BTA})(\text{py})]$, na referida proporção apresentada no procedimento experimental, foi verificado que o sistema se comportou conforme apresentado na Figura 13. Na sequência de imagens é possível notar a mudança de coloração do sistema o qual passou de um amarelo claro em (a), em seguida um verde claro em (b), posteriormente um verde escuro em (c) e em (d) foi possível observar a formação de germens de cristalização, que foi notado nas primeiras 24 horas após a retirada do sistema da agitação. Por fim, em (e) obteve-se, após a evaporação total do solvente, o produto final com a aparência de cristais de coloração azul e marrons escuras. Todos em formas de agulha.

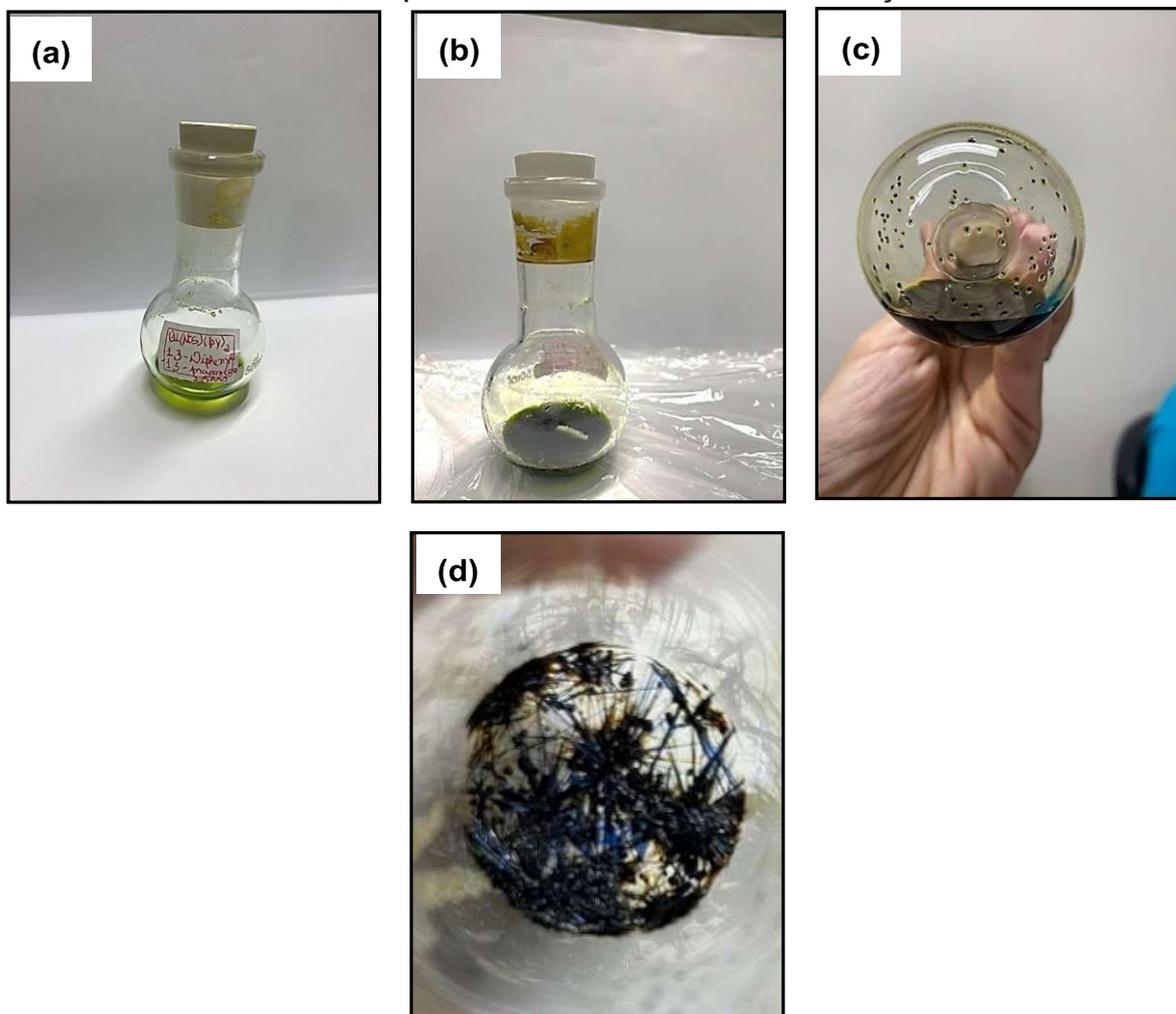
Figura 13: Comportamento do $[\text{Cu}(\text{py})(\text{BTA})(\text{SCN})]$. Na figura. a) mistura dos reagentes nota-se a coloração amarela; b) 1 hora de banho de glicerina nota-se a coloração verde clara; c) após as 3 horas notou-se a coloração verde escura; d) formação de germens de cristalização após 24 horas a temperatura ambiente e aberto; e) após a evaporação total do solvente, o aparecimento de cristais de coloração azul.



Fonte: A autora (2024)

Da mesma forma que o $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{BTA})(\text{py})]$ também foi observado para os cristais de $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{DBM})(\text{py})]$ aonde na Figura 14 é apresentada uma sequência de imagens demonstrando cada etapa de mudança da solução. Destaca-se em (c) a formação dos germens de cristalização após as primeiras 24 horas e novamente no fim do processo foram obtidos cristais de coloração azul, verde e azul e marrom. Também em formatos de agulha.

Figura 14: Comportamento dos cristais de $[\text{Cu}(\text{py})(\text{DBM})(\text{SCN})]$. Em (a) misturados reagentes: nota-se a coloração verde clara; (b) após a 1 hora em banho deglicerina notou-se a coloração verde escura; (c) 24 horas em temperatura ambiente germens de cristalização; (d) após a evaporação total do solvente, o aparecimento de cristais de coloração azul.



Fonte: A autora
(2024)

Os cristais foram obtidos, conforme apontado anteriormente a partir da reação das diferentes β -dicetonas (BTA e DBM) com $\text{Cu}(\text{SCN})$ em piridina. Para se entender a formação destes no processo reacional (cujo o qual apresentaram no do fim cristalização a coloração azul típica de sistemas com transições $d-d$ do cobre) a espécie de Cu^+ (que é encontrada no tiocianato de cobre, precursor) deverá sofrer oxidação para Cu^{2+} assim apresentando orbital d semipreenchido. O que explica a cor do complexo observado (NIEUWENHUIJSE; REEDIJK, 1973).

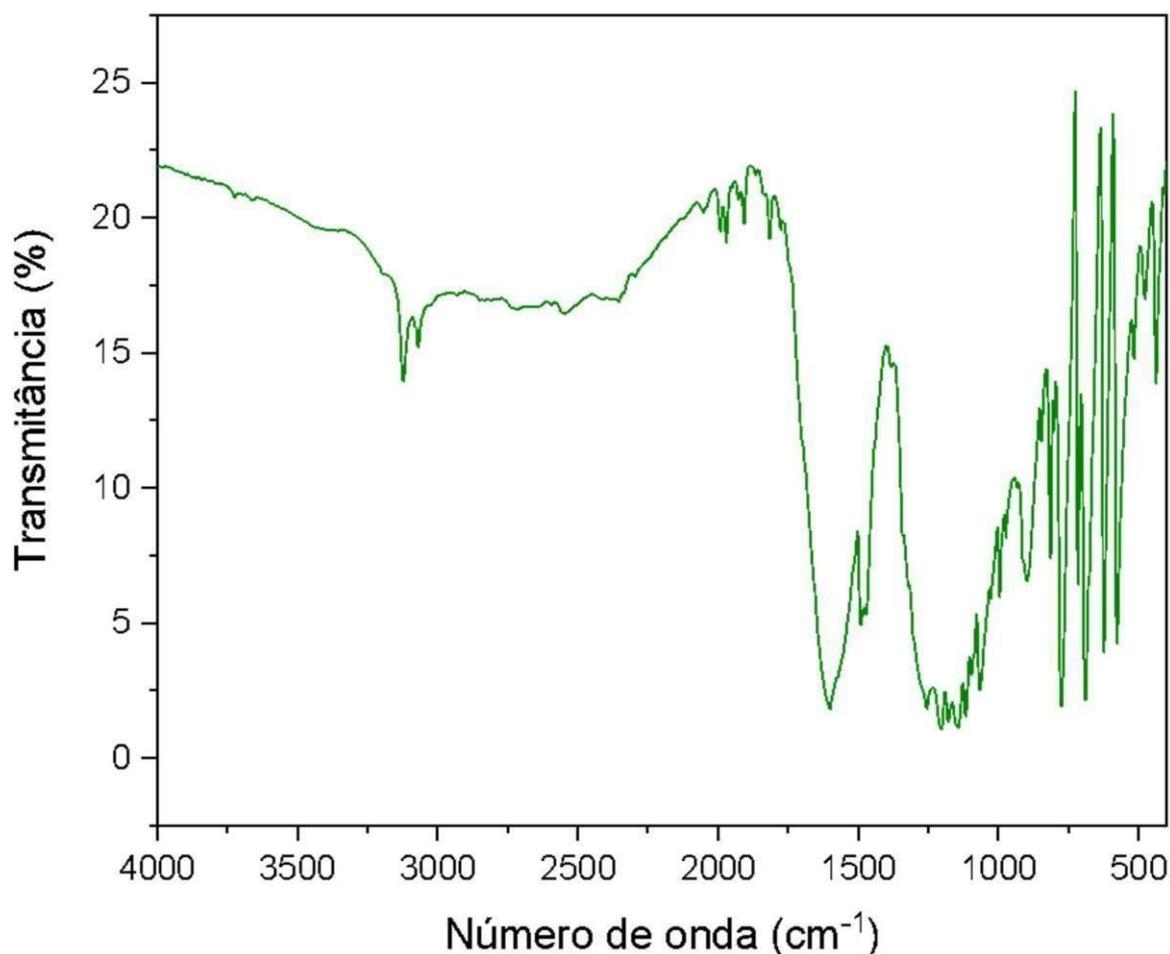
Cabe destacar que o cobre é um metal de transição que apresenta configuração eletrônica quando neutro $[\text{Ar}]4s^1 3d^{10}$. Desta forma o cobre pode sofrer

ionização perdendo um, dois, três ou até quatro elétrons, sendo os estados de oxidação mais comuns os de carga +1 e +2. Os demais estados de oxidação do cobre são incomuns. Quando há compostos formados pelo cobre em estados de oxidação +1, estes, a depender do cobre não apresentam cor, pois no referido número de oxidação (NOX) o cobre apresenta orbitais *d* completamente preenchidos. Desta forma as transições do tipo *d-d* não podem ser realizadas. Este é o caso, ocorre no tiocianato de cobre, material que foi utilizado neste estudo. Porém quando o cobre se encontra em estados de oxidação +2, os compostos formados por este metal apresentam uma cor característica azul, que é típica das transições *d-d*, ocasionadas pelo desdobramento do campo cristalino em relação a quebra de degenerescência de orbitais *eg* e *t_{2g}*. Vale destacar que sistemas de cobre 2+ apresentam comumente números de coordenação igual a quatro. Cabe destacar que transições *d-d* do íon cobre comumente apresentam distorções tetragonais, efeito Jahn-Teller (SCIORTINO et al., 2020).

5.2. Análise por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier dos Complexos [Cu(SCN)(BTA)(py)] e [Cu(SCN)(DBM)(py)]

Os espectros na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das amostras de BTA, [Cu(SCN)(BTA)(py)], DMB e [Cu(SCN)(DBM)(py)] são apresentadas a seguir. Na Figura 15 pode ser observado o espectro de FTIR do BTA aonde foram verificadas as bandas típicas deste composto em 3122 e 3070 cm^{-1} reativas aos $\nu\text{C-H}$ do anel aromático e as bandas intensas entre 1638 e 1534 cm^{-1} relacionadas a $\nu\text{C=O}$. Os números de onda, respectivamente (ALMEIDA et al., 2015; LIMA et al., 2013).

Figura 15: Espectro de FTIR do BTA puro

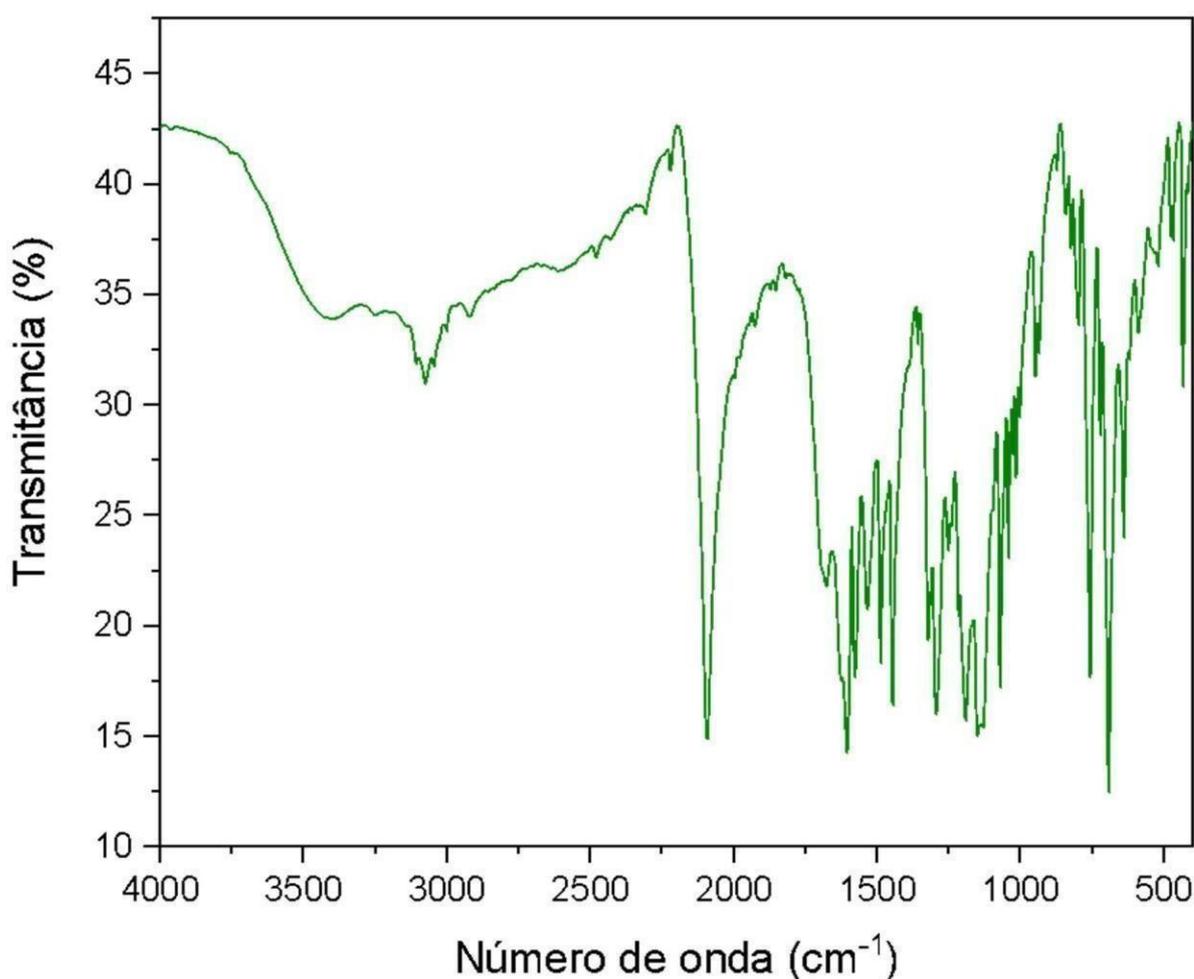


Fonte: A autora
(2024)

Na Figura 16 tem-se o FTIR do $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{BTA})(\text{py})]$ aonde são verificadas significativas mudanças em relação ao espectro do BTA puro. A banda larga centrada em 3400 cm^{-1} é típica de estiramento O-H que pode ter ocorrido devido a presença de água residual, possivelmente oriunda do procedimento de lavagem. Novamente são encontradas bandas entre 3110 e 3000 cm^{-1} , típicas de $\nu\text{C-H}$ do anel aromático relacionados ao BTA (ALMEIDA et al., 2015). Assim como o pico 1624 e 1604 cm^{-1} são do $\nu\text{C=O}$ do BTA que apareceram deslocados para menor e para maior número de onda respectivamente, o que pôde indicar a presença do tautomero β -dicetonato e da interação dos oxigênios com o átomo central de cobre. Novamente se repete em 1321 e 1149 cm^{-1} os picos de estiramentos assimétricos e simétricos do CF_3 (ALMEIDA et al., 2015; LIMA et al., 2013). Em 2092 cm^{-1} houve um pico intenso que atribuído a vibração antissimétrica do $-\text{S-C=N}$. Já os picos em 947 e 756 cm^{-1} são

assinados como a distorção angular do SCN^- e estiramento C-S, respectivamente (AZNIZA; NOOR, 2015). Em relação a piridina contida no complexo observou-se os seguintes sinais: os picos em 1678 e em 1650 cm^{-1} são atribuídos aos estiramentos C=C e ao C=N respectivamente; Em 1150 , 1070 e 1027 cm^{-1} os sinais são atribuídos a ligação C-N; Por fim, os picos estreitos e intensos em 756 , 690 cm^{-1} são devido a ligação C-H na piridina. A vibrações relativa ao acoplamento do Cu-O pôde ser vista em 434 cm^{-1} e as de Cu-N tanto da piridina quanto do NCS não foram observadas pois as mesmas são encontradas abaixo de 400 cm^{-1} (NAKAMOTO, 2008).

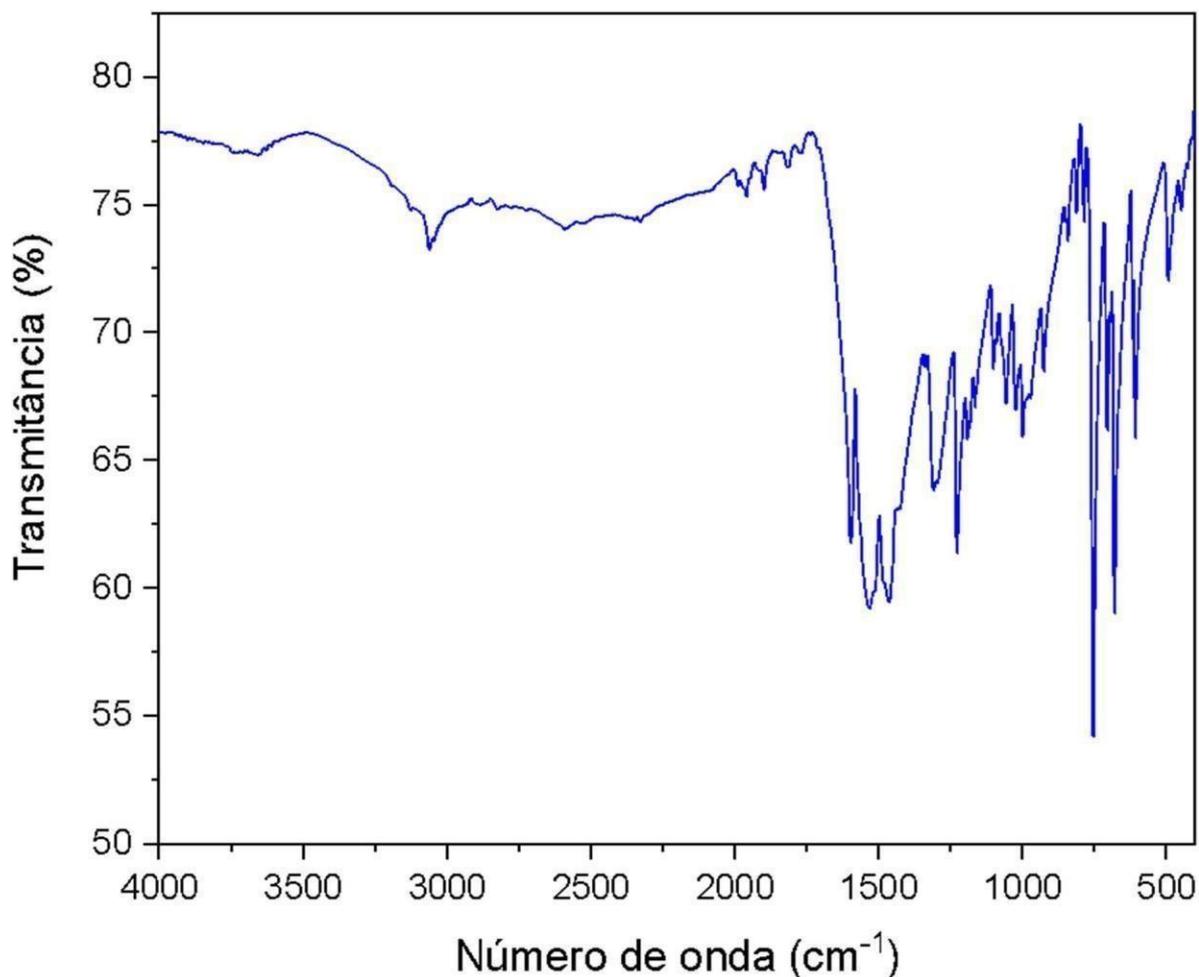
Figura 16: Espectro do FTIR do $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{BTA})(\text{py})]$



Fonte: A autora (2024)

Na Figura 17 pode ser observado o FTIR do DBM, e assim como o BTA apresenta bandas típicas de estiramento C-H de anel aromático na região compreendida entre 3097 a 2984 cm^{-1} e de C=O na região de 1622 a 1512 cm^{-1} .

Figura 17: Espectro de FTIR do DBM puro

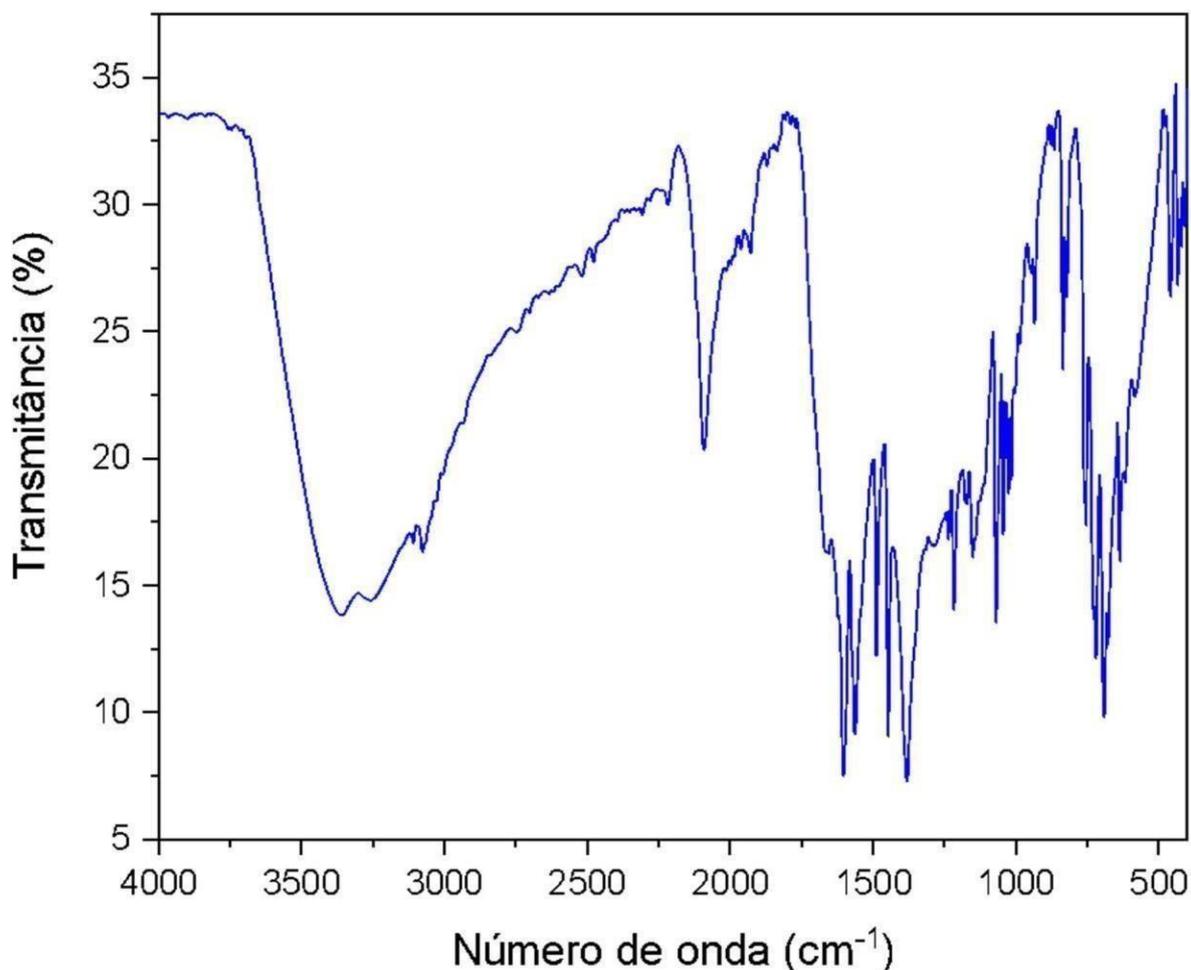


Fonte: A autora
(2024)

Já na Figura 18, é mostrado o FTIR do $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{DBM})(\text{py})]$ e, novamente como no $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{BTA})(\text{py})]$ as bandas na faixa de 3083 a 3061 cm^{-1} são associadas aos grupos C-H, enquanto na região de 1604 a 1564 cm^{-1} estão relacionadas aos grupos C=O. Também é notado o pico em 2091 cm^{-1} da vibração antissimétrica do grupo -S-C=N, enquanto os picos em 935 e 738 cm^{-1} são devido a distorção angular e estiramento do grupo C-S como destacado anteriormente (AZNIZA; NOOR, 2015). A piridina é atribuída ao referido complexo através dos estiramentos dos grupos C=C em 1673 cm^{-1} e os estiramentos C=N em 1651 cm^{-1} . As ligações C-N também são verificadas em 1150, 1070 e 1027 cm^{-1} enquanto que em 721 e 690 cm^{-1} demonstram a presença de C-H da piridina. O acoplamento Cu-O é evidenciado em 432 cm^{-1} . Como no primeiro complexo não é possível determinar os acoplamento Cu-N da

piridina e do SCN^- com o cobre, pois esta banda está fora da faixa do espectro analisado (menor do que 400 cm^{-1}) (NAKAMOTO, 2008).

Figura 18: Espectro de FTIR do $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{DBM})(\text{py})]$



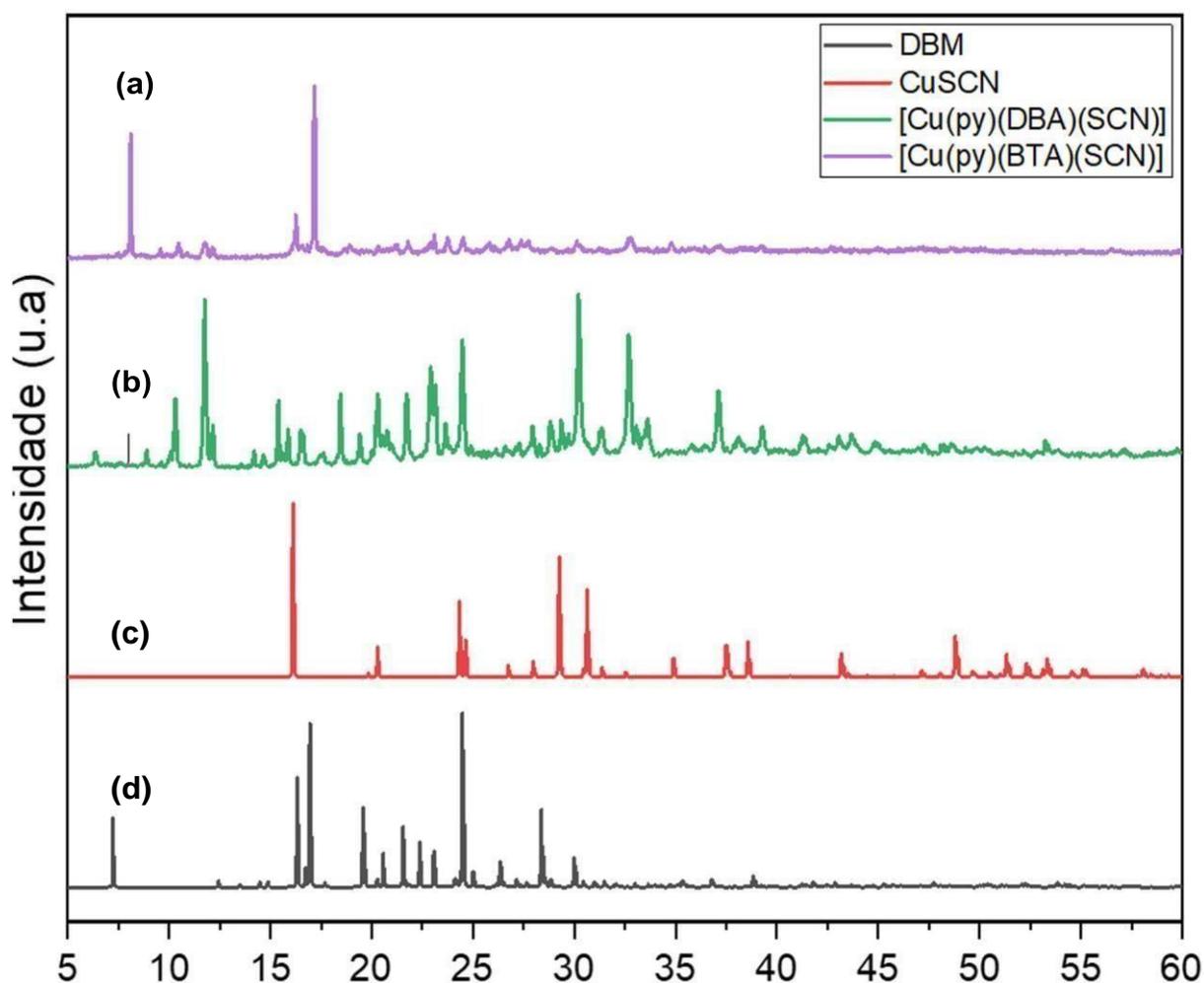
Fonte: A autora
(2024)

5.3. Difração de raio dos Complexos $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{BTA})(\text{py})]$ e $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{DBM})(\text{py})]$

Os difratogramas dos complexos sintetizados: $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{BTA})(\text{py})]$ e $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{DBM})(\text{py})]$ assim como os do CuSCN e do DBM puros são apresentados na Figura 19. De acordo com os difratogramas realizados pode-se supor que ocorreu formação de mais de uma fase, devido à impossibilidade de realizar o processo de indexação de ambos os difratogramas. Isso pode ser reforçado pela formação de cristais com diferentes formatos e cores em cada uma das sínteses. Uma análise de Difração de Raios-X de Monocristais será realizada para determinar com precisão a estrutura cristalina de cada um dos complexos sintetizados. É importante destacar que não foi detectada a presença da fase do composto CuSCN nos difratogramas, nem

do DBM no difratograma do respectivo complexo.

Figura 19: Difrátogramas do (a) $[\text{Cu}(\text{py})(\text{BTA})(\text{SCN})]$ DBM, (b) $[\text{Cu}(\text{py})(\text{DBM})(\text{SCN})]$, (c) CuSCN e (d) DBM.



Fonte: A autora
(2024)

Dessa forma, como pode ser visto nos difratogramas foi possível afirmar que a estrutura dos novos complexos não é semelhante às estruturas de seus respectivos ligantes podendo está arranjados de uma forma diferente. Também foi calculado o tamanho do cristalito dos complexos sintetizados em relação ao pico mais intenso como são apresentados na tabela 3. Para o referido cálculo foi utilizado a equação de Scherrer (equação 2), aonde d é o tamanho do cristalito, k equivale 0,9 para nanopartículas esféricas, λ equivale 0,15405 nm (comprimento de onda da radiação $k\alpha\text{Cu}$), β é a largura na meia altura do pico de maior intensidade e θ é a metade do

valor de 2θ aonde está posicionado o pico de maior intensidade (SCHERRER, [s.d.]).

$$d = \frac{\kappa\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{equação 2})$$

Tabela 3: Valores calculados de tamanhos de cristalitos para os cristais de [Cu(py(BTA)(SCN))] e [Cu(py(DBM)(SCN))]

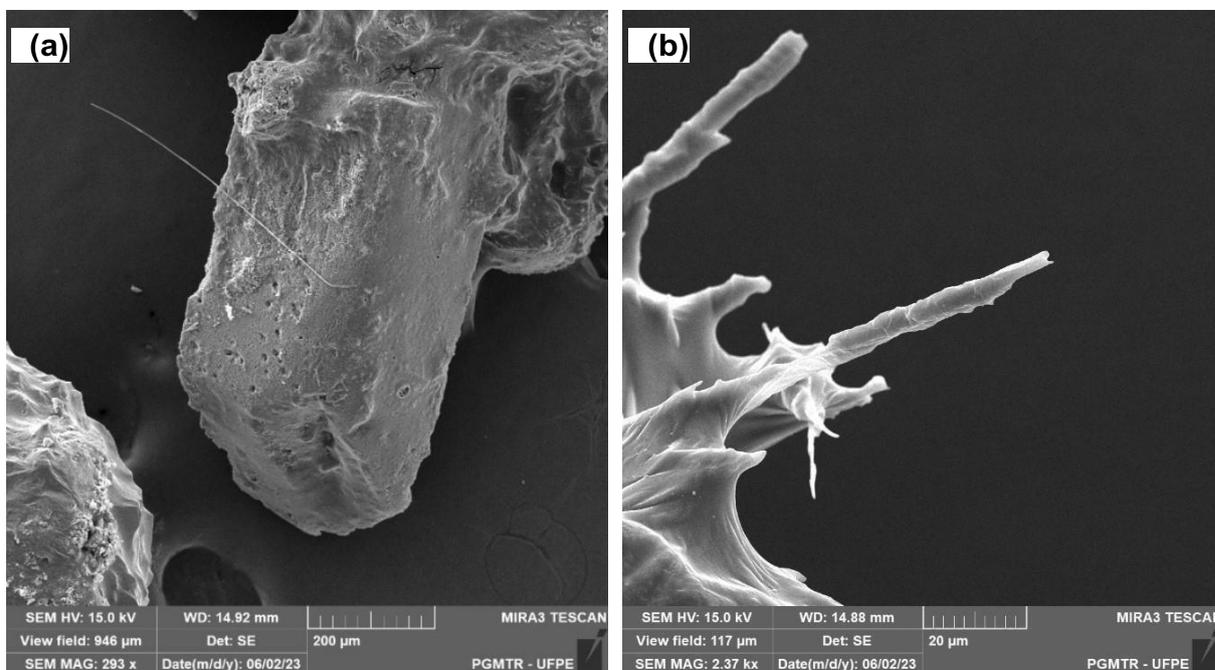
Cristal	Tamanho de cristalito (nm)
[Cu(py(BTA)(SCN))]	88,7
[Cu(py(DBM)(SCN))]	160,6

Fonte: A autora
(2024)

A partir das análises dos tamanhos de cristalitos foi notado que há uma diferença significativa entre o cristais obtidos, sendo o tamanho de cristalito do [Cu(py(BTA)(SCN))] aproximadamente 50 % menor do que o do [Cu(py(DBM)(SCN))]. Além de que as análises das difrações de raio X, revelam que os diferentes cristais são cristalizados em diferentes estruturas, tendo em vista o padrão de difração apresentado pelos os dois são diferentes entre si.

5.4. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

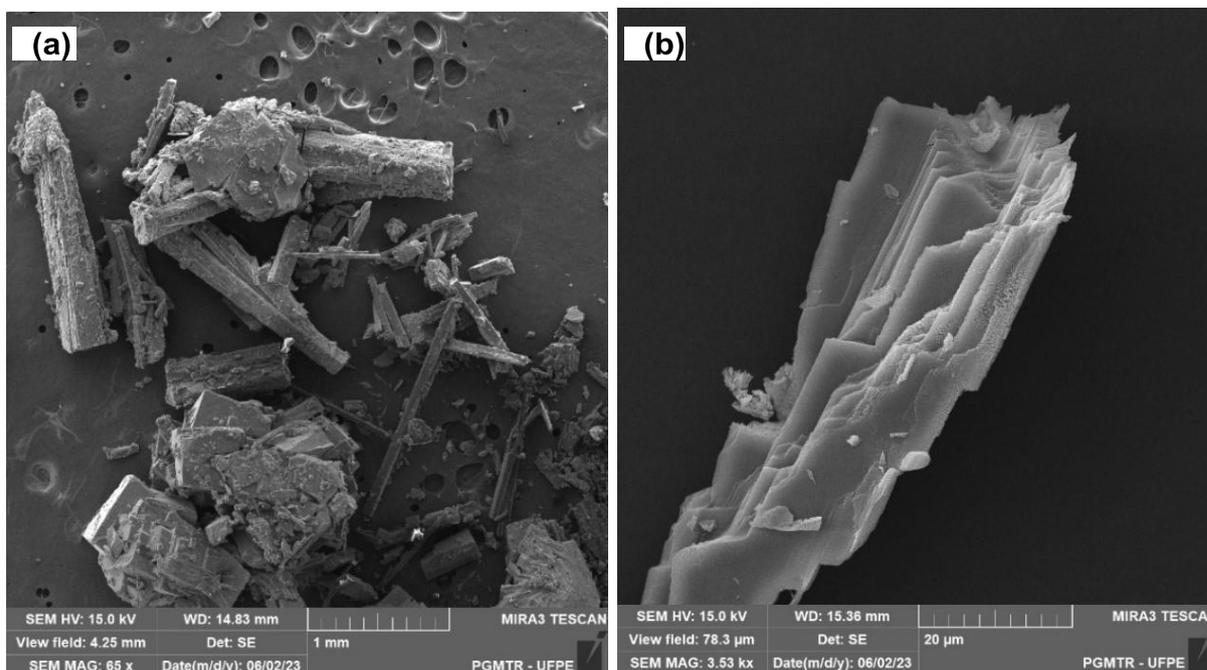
Imagens de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas para observar a morfologia dos cristais preparados. As micrografias dos cristais de [Cu(SCN)(BTA)(py)] são apresentadas na Figura 20, aonde foi possível observar a presença de cristais com geometrias semelhantes a cubos (Figura 20 (a)) formados a partir de projeção de micro agulhas (Figura 20 (b)). Através da imagem foi possível também observar uma considerável rugosidade na superfície dos cristais (MAHESHA et al., 2023a).

Figura 20: Micrografias obtidas por MEV dos cristais de $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{BTA})(\text{py})]$ 

Fonte: A autora
(2024)

Para os cristais de $[\text{Cu}(\text{py})(\text{DBM})(\text{SCN})]$ as imagens obtidas por MEVs são mostradas na

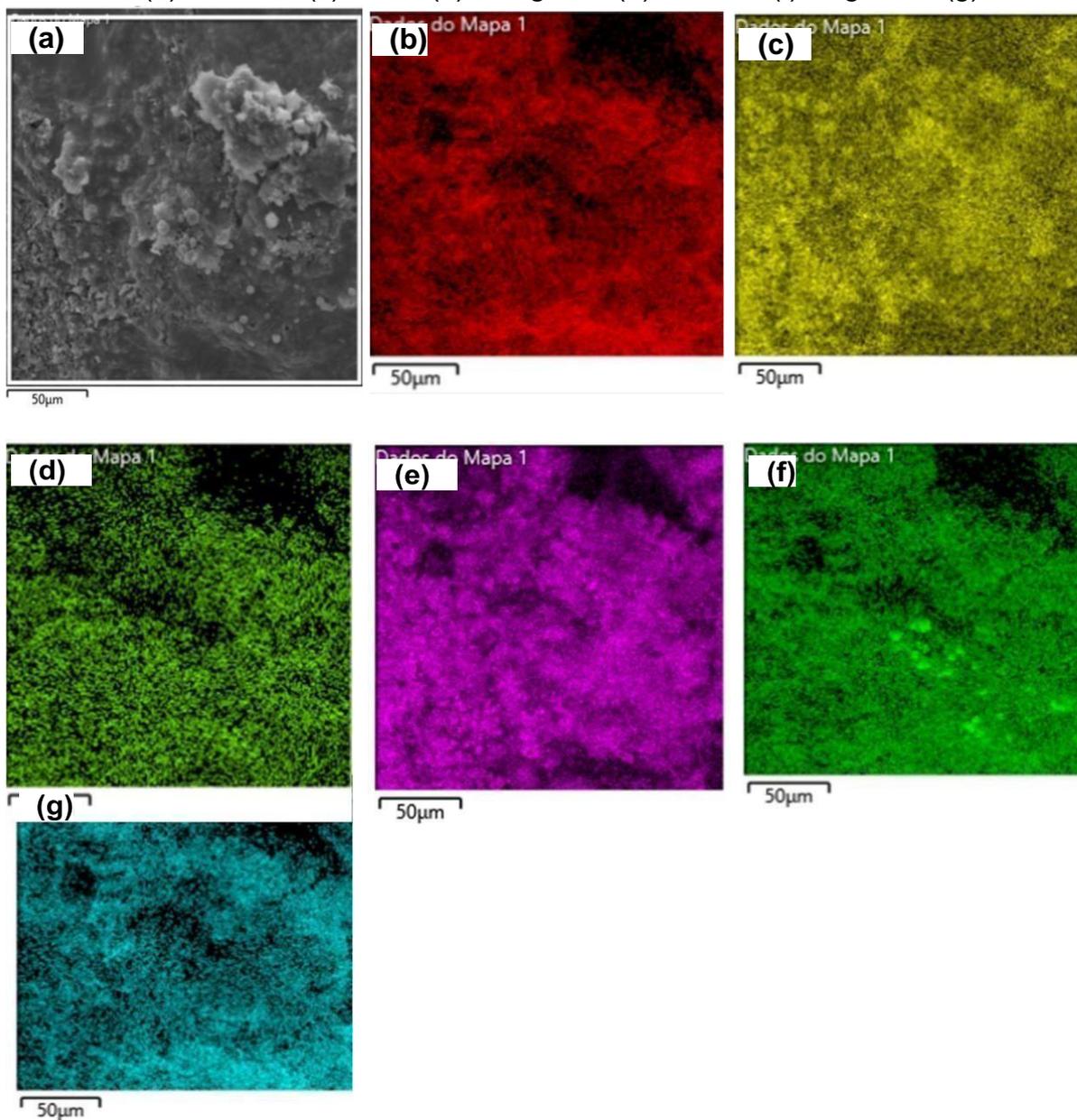
Figura 21, aonde foi possível observar (em (a)) os cristais em formatos de agulhas e em (b) as estruturas de crescimento lamelar, aonde os cristais aparentemente crescem como folhas planares umas sobre as outras. Para esta amostra também foi observada uma significativa rugosidade na superfície do cristal. Para uma melhor observação da rugosidade é sugerida análises por microscopia de força atômica (AFM).

Figura 21: Micrografias obtidas por MEV dos cristais de $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{DBM})(\text{py})]$ 

Fonte: A autora
(2024)

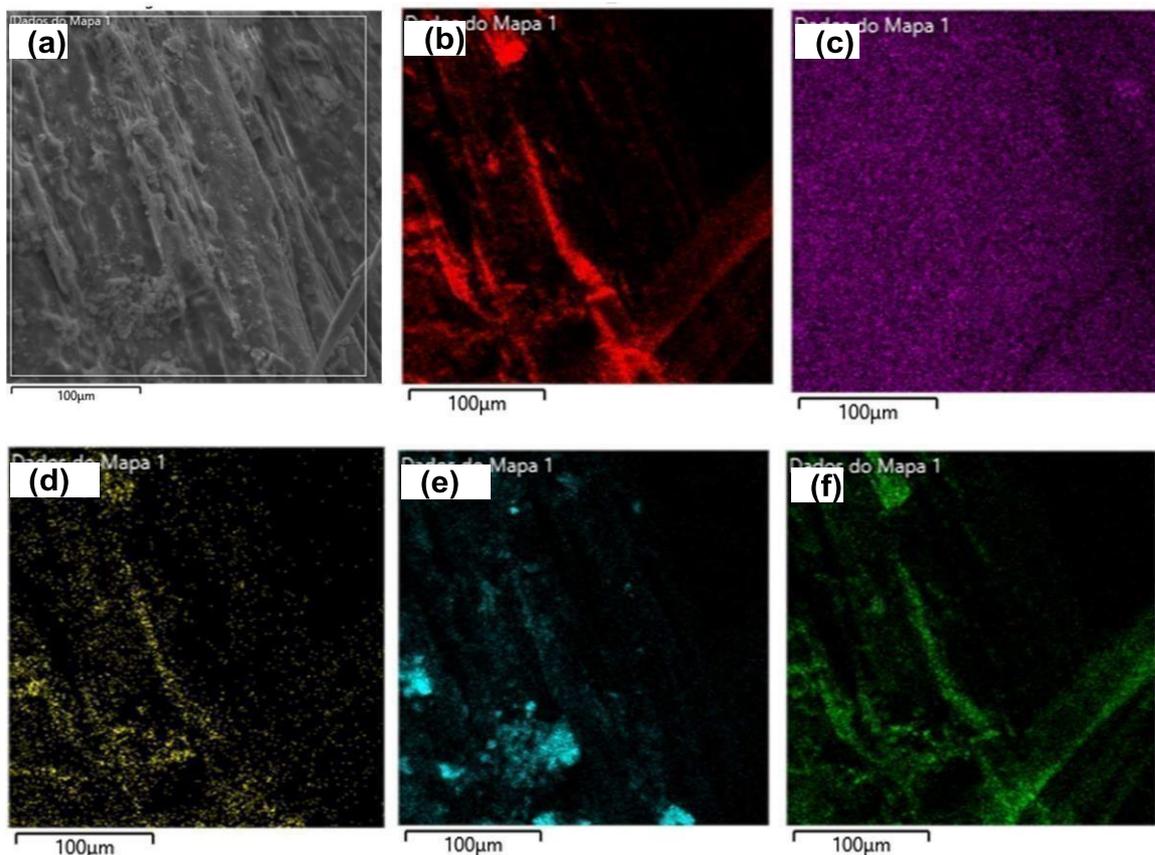
Os mapas de EDS das amostras também foram realizados e a partir destes foi possível identificar a dispersão uniforme dos elementos químicos C, Cu, N, S, O e F para a amostra de $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{BTA})(\text{py})]$, conforme apresentado na Figura 22. Para o $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{DBM})(\text{py})]$ também se pôde notar a destruição uniforme dos elementos químicos C, Cu, N, S e O como apresentado na Figura 23.

Figura 22: Mapa de EDS dos cristais de $[\text{Cu}(\text{py})(\text{BTA})(\text{SCN})]$ em (a) ponto focal da análise, (b) carbono, (c) cobre, (d) nitrogênio, (e) enxofre, (f) oxigênio e (g) flúor.



Fonte: A autora (2024)

Figura 23: Mapa de EDS dos cristais de $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{DBM})(\text{py})]$ em (a) ponto focal da análise, (b) carbono, (c) cobre, (d) nitrogênio, (e) enxofre e (f) oxigênio.



Fonte: A autora (2024)

Os espectros de EDS das amostras também foram realizados a partir da região indicada nos mapas de EDS das Figura 22 e 23, os quais revelaram as energias de raios X característicos dos elementos identificados para as amostras de $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{BTA})(\text{py})]$ e $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{DBM})(\text{py})]$, Figura 24 e Figura 25 respectivamente. A presença dos elementos químicos destacados nas figuras evidencia que os ligantes dos cristais obtidos são de fato a piridina, o BTA e o SCN^- (para o $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{BTA})(\text{py})]$), pois só há presença do elemento químico N na piridina e no tiocianato. O S também marca o SCN^- . O oxigênio encontrado é oriundo do BTA, assim como o F. Para o $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{DBM})(\text{py})]$, da mesma forma que o anterior, o N e o S indicam piridina e tiocianato, respectivamente, enquanto que o O indica a presença do DBM. O sinal em 2,12 e os acima de 9,6 KeV indicam a presença do ouro utilizado na metalização (QUESTER et al., 2013)(MAHESHA et al., 2023b).

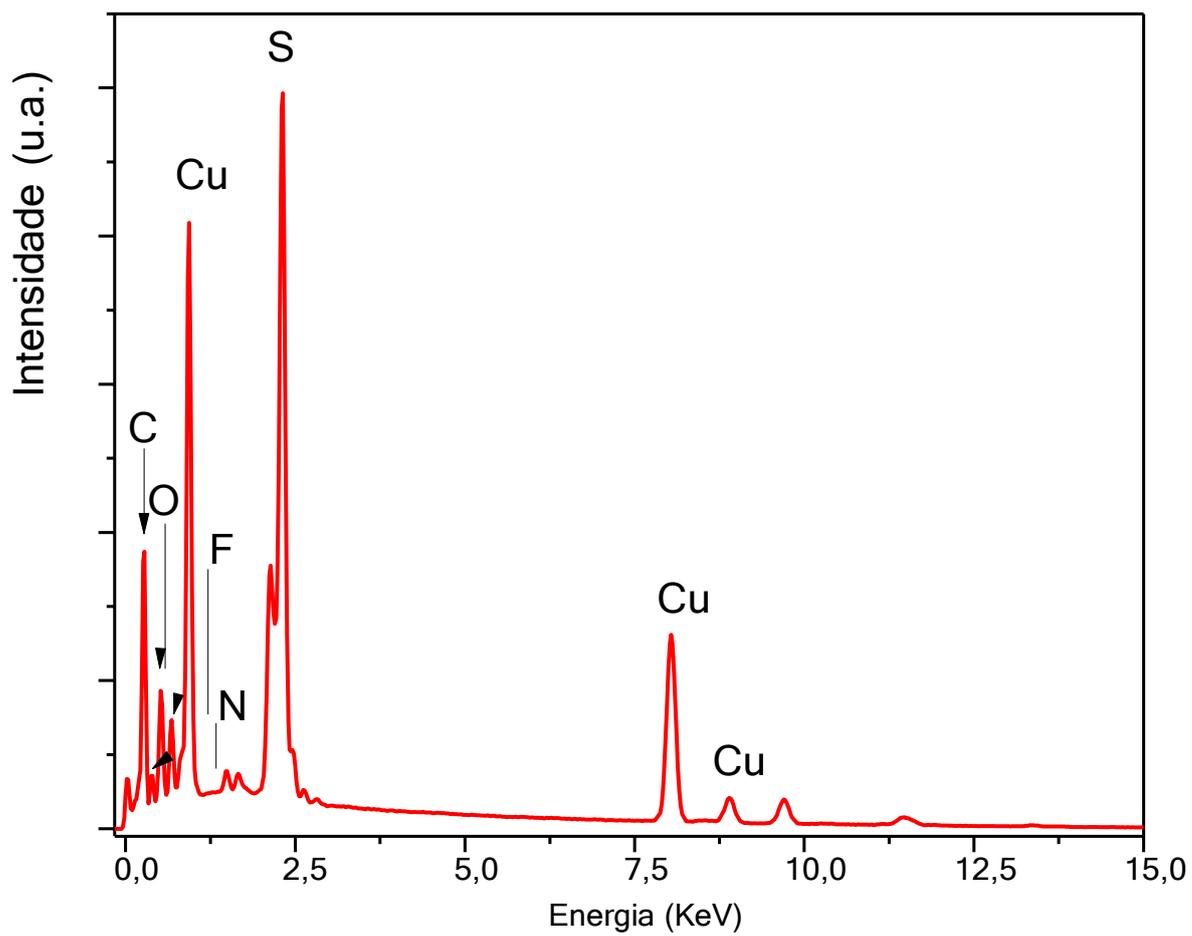
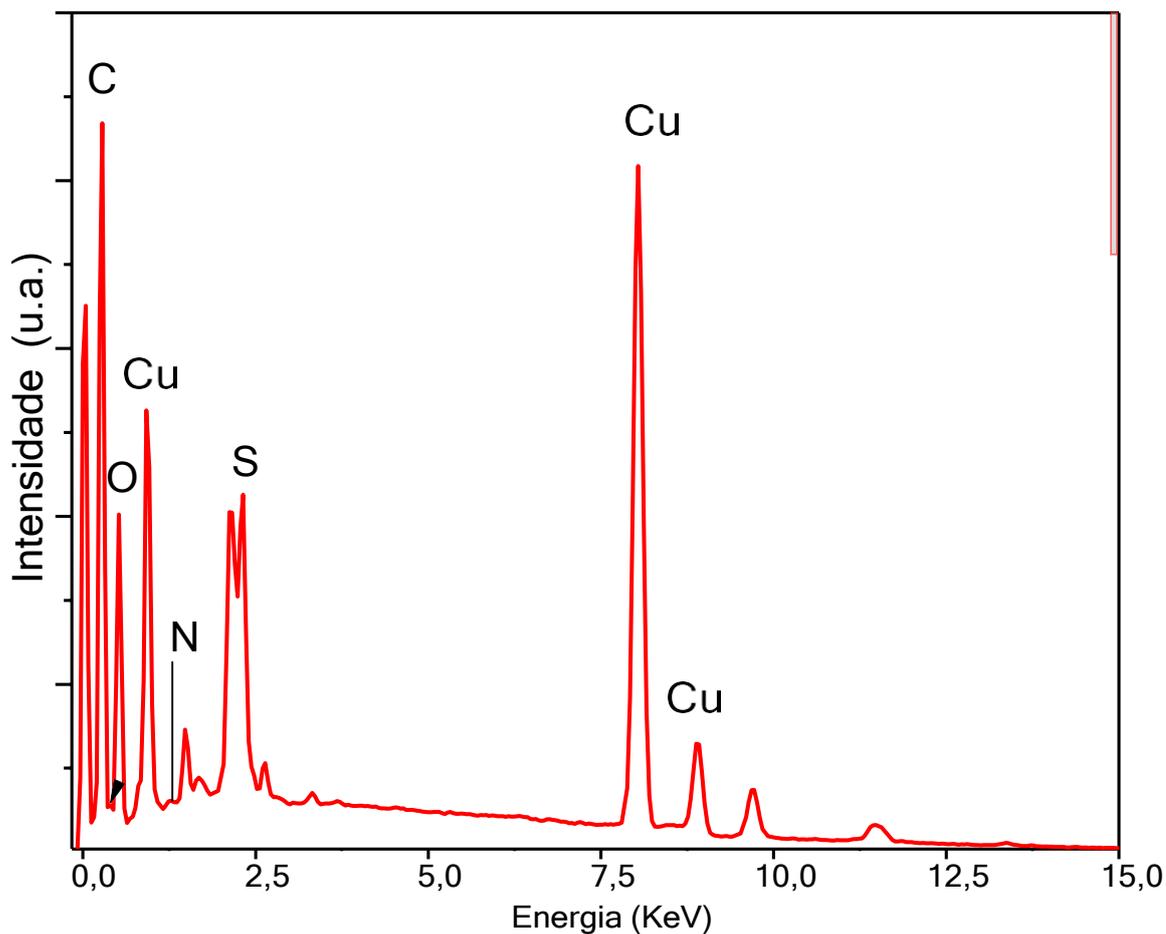
Figura 24: Espectro de EDS do cristal de $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{BTA})(\text{py})]$.

Figura 25: Espectro de EDS do cristal de $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{DBM})(\text{py})]$.



Fonte: A autora
(2024)

Com base nas observações de mudança de cor do sistema reacional e nos dados das diferentes técnicas de espectroscopia realizadas neste trabalho, pôde-se propor um mecanismo de reação plausível para os diferentes cristais de β -dicetonatos de cobre obtidos. Na Figura 26 é possível observar o mecanismo proposto assim como uma provável estrutura para os diferentes complexos. Na figura, primeiramente a β -dicetona tem seu hidrogênio “ácido” atacado pela piridina, através do par de elétrons livres do seu nitrogênio. Assim é obtido o β -dicetonato (em seu tautomerismo) e a piridina protonada. Por sua vez, o ácido conjugado da piridina interage com o tiocianato de cobre, oxidando o cobre (I) para cobre (II) e deslocando o equilíbrio da piridina para a forma básica, pois cedeu o seu hidrogênio ácido no processo redox com o

cobre.

Como resultado há liberação de água (KOTANI et al., 2015)(HANDY;

AYALA; PIKE, 2017)(WANG et al., 2022). Após esta etapa o cobre é complexado interagindo com o β -dicetonato através dos dois oxigênios básicos de sua estrutura, formando assim um sistema bidentado de complexação por parte do β -dicetonato. A piridina se liga por meio do seu nitrogênio, enquanto que o tiocianato também se liga através nitrogênio uma vez que o cobre, como descrito por Nakamoto (2009), é um metal de classe A. Cabe destacar que o “R” radical da figura deve ser o $-CF_3$, para o $[Cu(SCN)(BTA)(py)]$ e o radical benzil para o $[Cu(SCN)(DBM)(py)]$ (ÍNCEL et al.,2017).

O $[Cu(SCN)(BTA)(py)]$, devido a sua estrutura proposta (ÍNCEL et al., 2017), pode apresentar dois isômeros, um cis e outro trans, como representado na Figura 27. Aonde o isômero cis- $[Cu(SCN)(BTA)(py)]$ apresenta alta polaridade pois as duas espécies, que quando ligadas ao cobre conferem polaridade ao sistema, se encontra do mesmo lado, tanto o SCN quanto $-CF_3$, assim lhe garantindo um caráter mais hidrofílico. Já a espécie trans- $[Cu(SCN)(BTA)(py)]$ tem seus momentos de dipolos significativamente cancelados (quando comparados com a polaridade do cis), pois o dipolo gerado pela ligação do SCN com o cobre é oposto aquele realizado pelo grupo $-CF_3$, ocasionando assim uma relativa anulação do momento de dipolo resultante. Desta forma a partir das estruturas moleculares é possível prever que o trans- $[Cu(SCN)(BTA)(py)]$ é mais lipofílico do que aos demais complexos preparados, tanto o cis- $[Cu(SCN)(BTA)(py)]$ quanto o $[Cu(SCN)(DBM)(py)]$.

Figura 26: Provável mecanismo de reação de formação dos complexos obtidos através da reação do CuSCN com piridina e as respectivas β -dicetonas (BTA ou DBM).

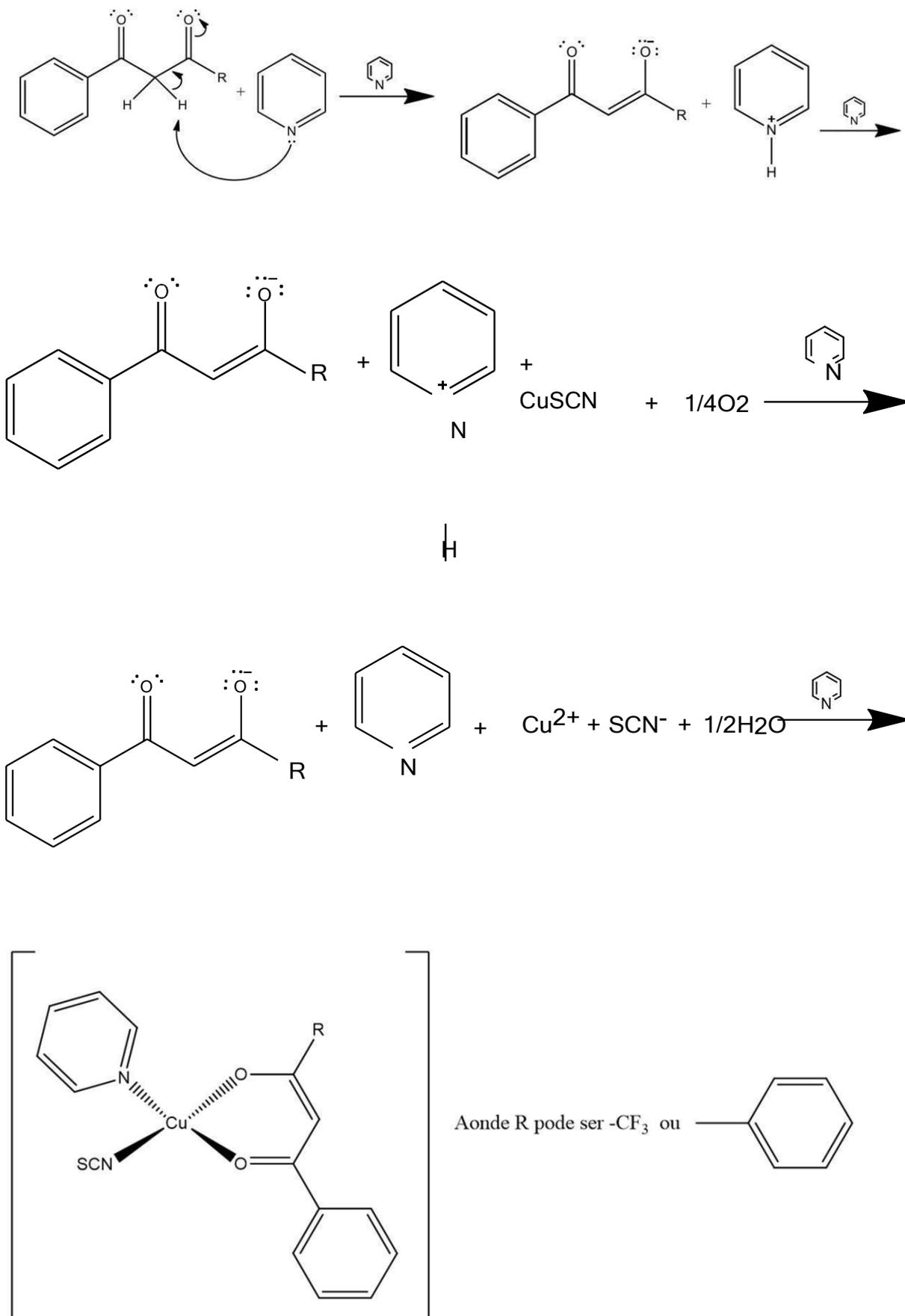
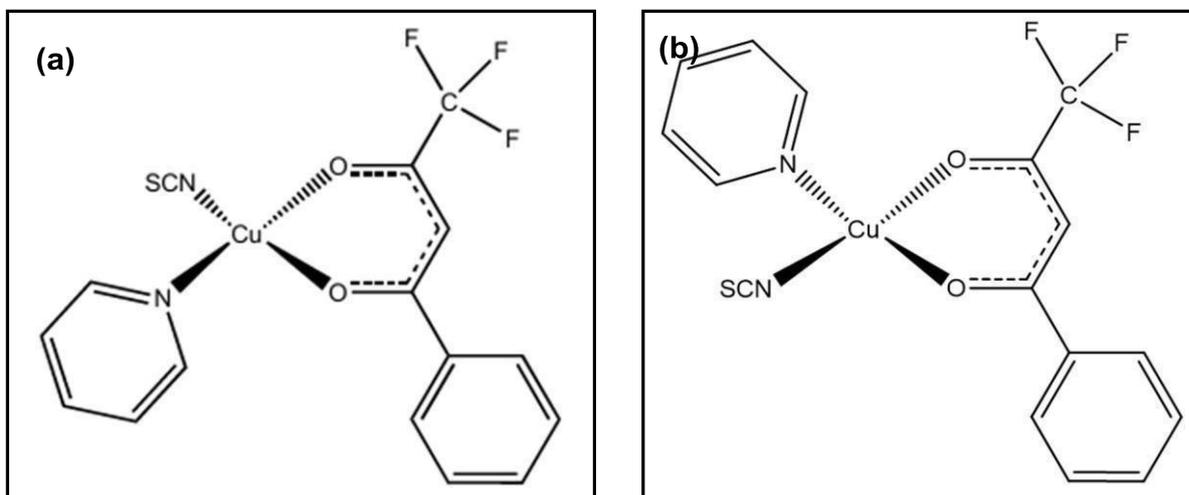


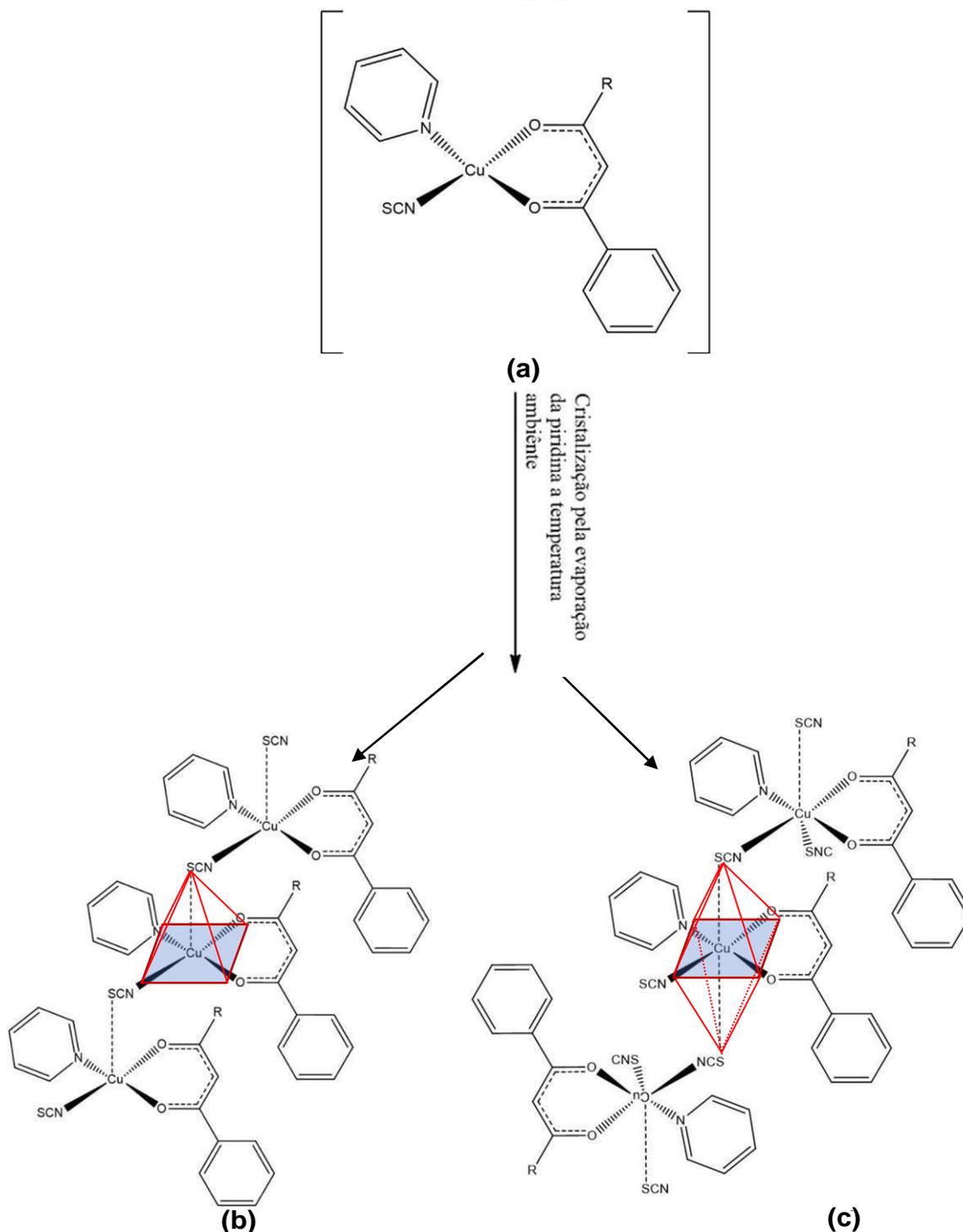
Figura 27: Dois isômeros possíveis para o $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{BTA})(\text{py})]$, sendo em (a) o cis- $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{BTA})(\text{py})]$ e em (b) o trans- $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{BTA})(\text{py})]$



Fonte: A autora
(2024)

Quanto a diferença entre a coloração da solução contendo os precursores (verde) e os cristais obtidos (azuis), tanto para $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{BTA})(\text{py})]$ quanto para o $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{DBM})(\text{py})]$, após a evaporação do solvente pode ser explicada devido a uma possível mudança na conformação, simetria do complexo. É sabido que a cor de um complexo é influenciada pelo número de oxidação do metal, número de coordenação, tipo de ligante, geometria, etc (SCIORTINO et al., 2020). Como descrito anteriormente as soluções resultantes da mistura do CuSNC com diferentes ligantes em piridina apresentam uma coloração verde escura. Esta cor pode ser atribuída ao ambiente químico quadrado planar a partir de um octaédrico distorcido ao redor do átomo central de cobre, devido a distorção tetragonal (DANIELRAJ; VARGHESE; SANKARARAMAN, 2010). Uma possível estrutura deste sistema é apresentado na Figura 28 (a). Desta forma a cor atribuída complexo na solução pode ser oriunda das transições dos orbitais moleculares d_{xy} e d_{z^2} para os orbitais $d_{x^2-y^2}$ do Cu, no sistema quadrado planar, assim como observado por Sciortino, G. et. al 2020 para sistemas semelhantes ao aqui apresentado (SCIORTINO et al., 2020).

Figura 28: Possíveis conformações dos complexos estudados. Em (a) complexos solubilizados em piridina cujo o qual apresenta uma estrutura quadrado planar (se apresentaram como uma solução de coloração verde). Em (b), possível estrutura pirâmidal de base quadrada ou (c) octaédrica para o cobre no complexo cristalizado através da completa evaporação da piridina. Os cristais resultantes apresentaram cor azul.

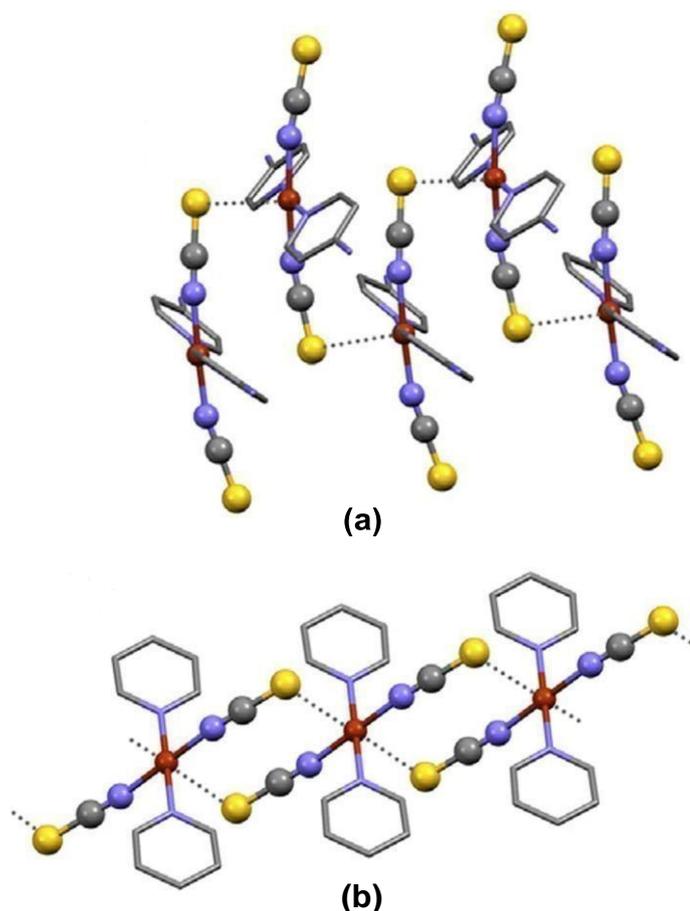


Fonte: A autora (2024)

Porém quando os cristais são formados a partir da evaporação da piridina a

temperatura ambiente, pode haver um fraco acoplamento Cu---S aonde o enxofre é fracamente ligado ao cobre implicando em, além de uma mudança no número de coordenação do cobre, uma mudança na geometria do sistema de quadrado planar para piramidal de base quadrada ou octaedro. Esta estrutura, como verificado na Figura 29 foi sugerida por Handy J. V. et. al, 2017. em sistemas contendo piridina e tiocianato. Neste estudo as medidas de difração de raio X permitiram identificar o fraco acoplamento do cobre ao grupo tiocianato (que é um ligante ambidentado) através do enxofre da molécula vizinha, formando assim o cristal resultante (HANDY; AYALA; PIKE, 2017).

Figura 29: Estrutura obtida a partir de raio X de cristal de (a) $\text{trans-[Cu(NCS)}_2\text{(3-(2-HOPhCH=NPy))}_2\text{(MeOH)}_2\text{]}$, com geometria pirâmide de base quadrada para o Cu e (b) de $\text{trans-[Cu(NCS)}_2\text{(Py)}_2\text{]}$, com geometria octaédrica. EM ambos os sistemas há um fraco acoplamento do Cu com os átomos de enxofre do complexo vizinho.



Fonte: Handy J. et al. (2017)

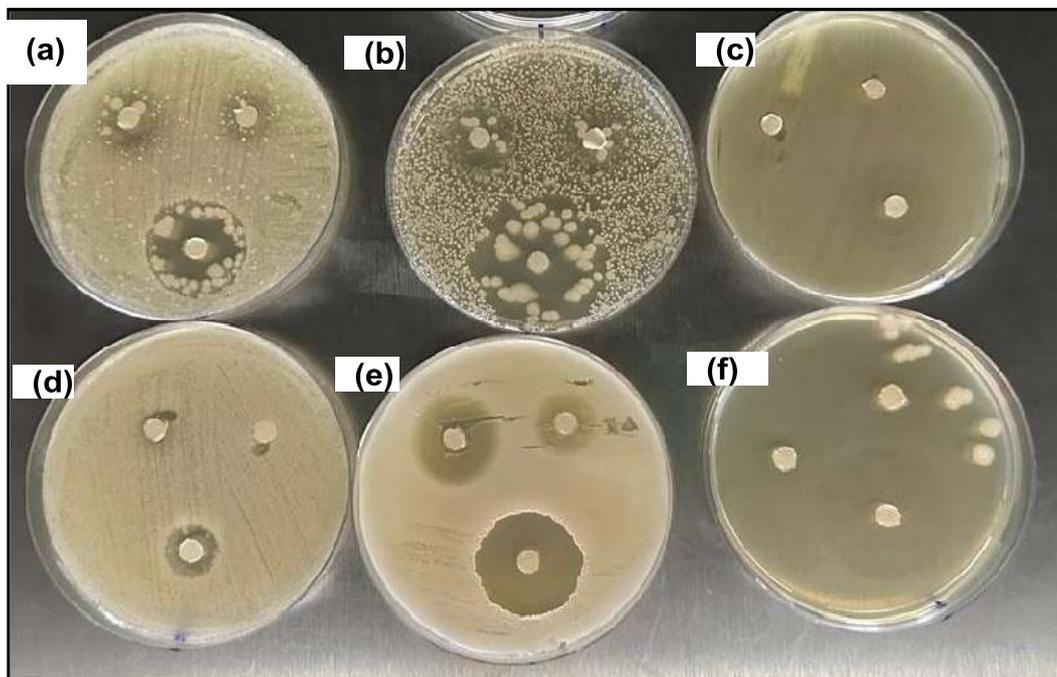
Devido a provável mudança na geometria do sistema, o cobre pode passar a

absorver energias em menores comprimentos de onda e por consequência ter a cor do complexo alterada de verde para azul, quando este passa de sistema solubilizado em piridina para a forma cristalina (SCIORTINO et al., 2020). Na Figura 28 é apresentada a possível mudança na conformação dos complexos obtidos de $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{BTA})(\text{py})]$ e $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{DBM})(\text{py})]$ quando são cristalizados pela evaporação do solvente a temperatura ambiente. Na cristalização pode ser admitido o acoplamento do cobre com o enxofre do tiocianato do complexo vizinho. Desta forma pôde ser admitida a mudança da geometria quadrado planar para piramidal de base quadrada ou octaédrica, sendo evidenciada pela mudança de coloração do sistema.

5.5. Atividade Antibacteriana dos cristais de $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{BTA})(\text{py})]$ e $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{DBM})(\text{py})]$

Os testes de atividade antibacteriana das amostras de $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{BTA})(\text{py})]$ e $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{DBM})(\text{py})]$ foram realizados através do método de difusão segundo Kirby-Bauer. Na Figura 30 é possível observar as placas as quais os testes foram finalizados. Para o controle foi utilizado o antibiótico amoxicilina.

Figura 30: Placas contendo os testes de atividades antimicrobianas das amostras de $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{BTA})(\text{py})]$ e $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{DBM})(\text{py})]$, utilizando com padrão a amoxicilina. As diferentes placas indicam as respectivas bactérias: (a) *Enterococcus Faecalis*, (b) *Bacillus Subtilis*, (c) *Escherichia Coli*, (d) *Pseudomonas Aeruginosa*, (e) *Klebsiella Pneumoniae* e (f) *Staphylococcus Aureus*.



Fonte: A autora (2024)

A partir das medidas dos discos de difusão, foi preparada a tabela 4, que indica os valores dos diâmetros dos halos de inibição por cada amostra. Quanto maior o halo, melhor a atividade antimicrobiana do composto em questão.

Tabela 4: Valores dos diâmetros dos halos de inibição das amostras de amoxicilina e os cristais de [Cu(SCN)(BTA)py] e [Cu(SCN)(DBM)py] medidos a partir do teste antimicrobianos por disco-difusão ou método de difusão segundo Kirby- Bauer.

Bactérias		Amoxi- cilina	[Cu(SCN)(BTA)(py)]	[Cu(SCN)(DB M) py]
Gram (+)	<i>Enterococcus Faecalis</i>	28,05 mm	13,6 mm	12,5 mm
	<i>Bacillus Subtilis</i>	35,06 mm	15,02 mm	0 mm
	<i>Staphylococ cus Aureus</i>	35,85 mm	10,21 mm	0 mm
Gram (-)	<i>Pseudomona s Aeruginosa</i>	14,3 mm	9,21 mm	0 mm
	<i>Klebsiela Pneumoneae</i>	22,64 mm	16,3 mm	13 mm
	<i>Escherichia Coli</i>	14,71 mm	7,40 mm	0 mm

Fonte: A autora
(2024)

A partir dos testes microbiológicos foi possível verificar que os cristais de [Cu(SCN)(BTA)(py)] apresentaram melhores resultados de atividades antimicrobianas quando comparados ao [Cu(SCN)(DBM)py]. Este complexo ([Cu(SCN)(BTA)(py)]) foi capaz de inibir o crescimento bacteriano para as seis bactérias que foram: *Enterococcus faecalis* (ATCC 6057), *Bacillus Subtilis* (ATCC 6633), *Escherichia Coli* (ATCC 25922), *Pseudomonas Aeruginosa* (ATCC 27853), *Klebsiela Pneumoneae* (ATCC 29665) e *Staphylococcus Aureus* (ATCC 6538), indicando sua alta potencialidade para aplicação antibacteriana. A destacar uma melhor atividade para as bactérias *Klebsiela Pneumoneae*, *Pseudomonas Aeruginosa* e *Escherichia Coli*, aonde o diâmetro do halo de inibição dos cristais de [Cu(SCN)(BTA)(py)] foram maiores do que 50 % quando comparado ao da amoxicilina (controle). Os resultados demonstram que o sistema obtido apresenta uma melhor atividade bacteriana do que quando comparado com complexos de cobre contendo ligantes halogenados e derivados heterocíclicos nitrogenados (CLIMOVA et al., 2023). As atividades antimicrobianas de complexos de cobre com BTA também já foi reportada na literatura

por Hema, M. K. et al. (2021). O sistema $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{DBM})\text{py}]$ apresentou atividade antibacteriana significativa com as cepas de *Entereococcus feacalis* e *Klebsiella Pneumoniae*. Porém não teve atividade para as bactérias *Bacillus subtilis*, *E. Coli*, *P. Aeruginosa* e *S. Aureus*. Estudos anteriores demonstram que a atividade antimicrobiana de sistemas complexos normalmente apresenta melhores resultados do que os precursores puros. Cabe destacar que a toxicidade do complexo metálico é dada através do efeito de estresse oxidativo através da geração de espécies reativas de oxigênio no interior da célula pela presença dos íons metálicos (SALAH; PARKIN; ALLAN, 2021). E de fato o aumento do caráter lipofílico da espécie complexa facilita a entrada do íon na célula promovendo uma quebra na barreira permeável da membrana interferindo nos processos celulares normais (MOHANAN; DEVI, 2006). Assim para uma melhor interação do metal com a célula, o complexo deve ser mais lipofílico. Observando os sistemas estudados, foi sugerido que os cristais de $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{BTA})(\text{py})]$ apresentam dois isômeros: o *cis*- $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{BTA})(\text{py})]$, que tem maior caráter polar e o *trans*- $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{BTA})(\text{py})]$ que apresenta menor polaridade. Desta forma é possível inferir que a possibilidade de existência do isômero *trans*- $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{BTA})(\text{py})]$ com baixa polaridade é o que causa um aumento na eficiência antibacteriana dos cristais de $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{BTA})(\text{py})]$ quando comparados aos de $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{DBM})\text{py}]$.

Parte 2: Preparação das nanofibras de $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{BTA})(\text{py})]$ e $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{DBM})(\text{py})]$ a partir do crescimento de cristais de *in situ*.

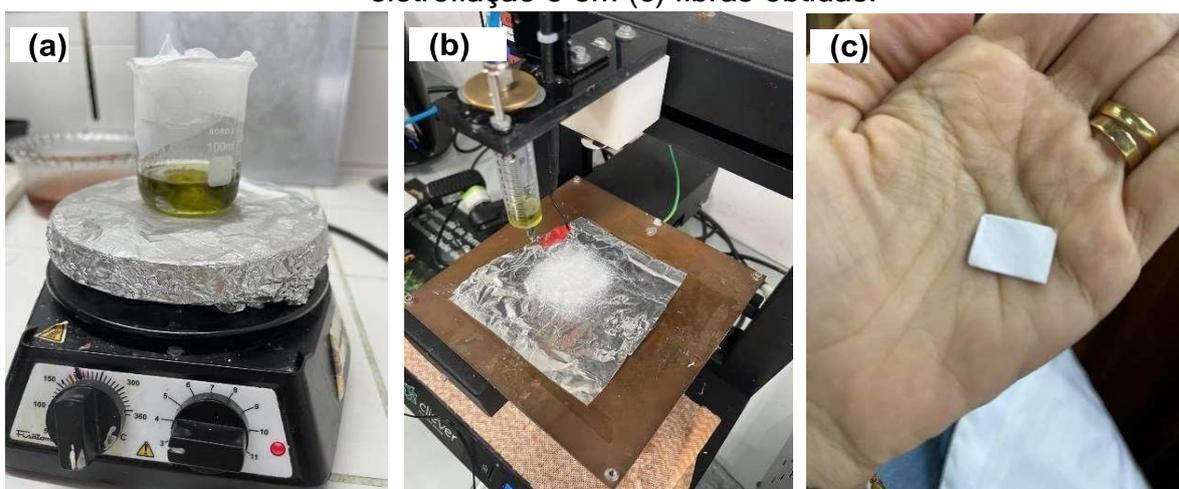
5.6. Observações macroscópicas da preparação e das NF_ $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{BTA})(\text{py})]$ e NF $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{DBM})(\text{py})]$

Na Figura 31 é apresentada uma sequência de fotografias destacando os resultados observados para cada etapa do procedimento realizado na obtenção das duas nanofibras. Em (a) nesta figura é apresentado a característica física da solução resultante representativa da mistura dos cristais com a suspensão de PS em DMF. É possível observar que a suspensão adquire uma cor esverdeada que pode ser caracterizada, conforme descrito anteriormente, pela mudança da geometria ao redor do cobre no complexo. Em (b) se pode notar estrutura de nanofibras impressa com

geometria quadrada de aresta aproximadamente igual a 40 mm. O designer quadrado foi escolhido para ser realizado, pois quando a eletrofição era ativada com a seringa parada, o potencial elétrico gerado na ponta da agulha atraía as fibras formadas assim dificultando o processo de deposição da fibra no anteparo metálico. Isto é, as fibras ficavam soltas o que poderia dificultar as análises por microscopia (MEV). Por fim, em

(c) é possível verificar macroscopicamente que as fibras ficaram depositadas de forma plana no papel alumínio e que são autossustentadas.

Figura 31: Sequencia de cada etapa de preparação das nanofibras: em (a) preparação da suspensão que foi eletrofiada, (b) fibras sendo preparadas pela eletrofição e em (c) fibras obtidas.

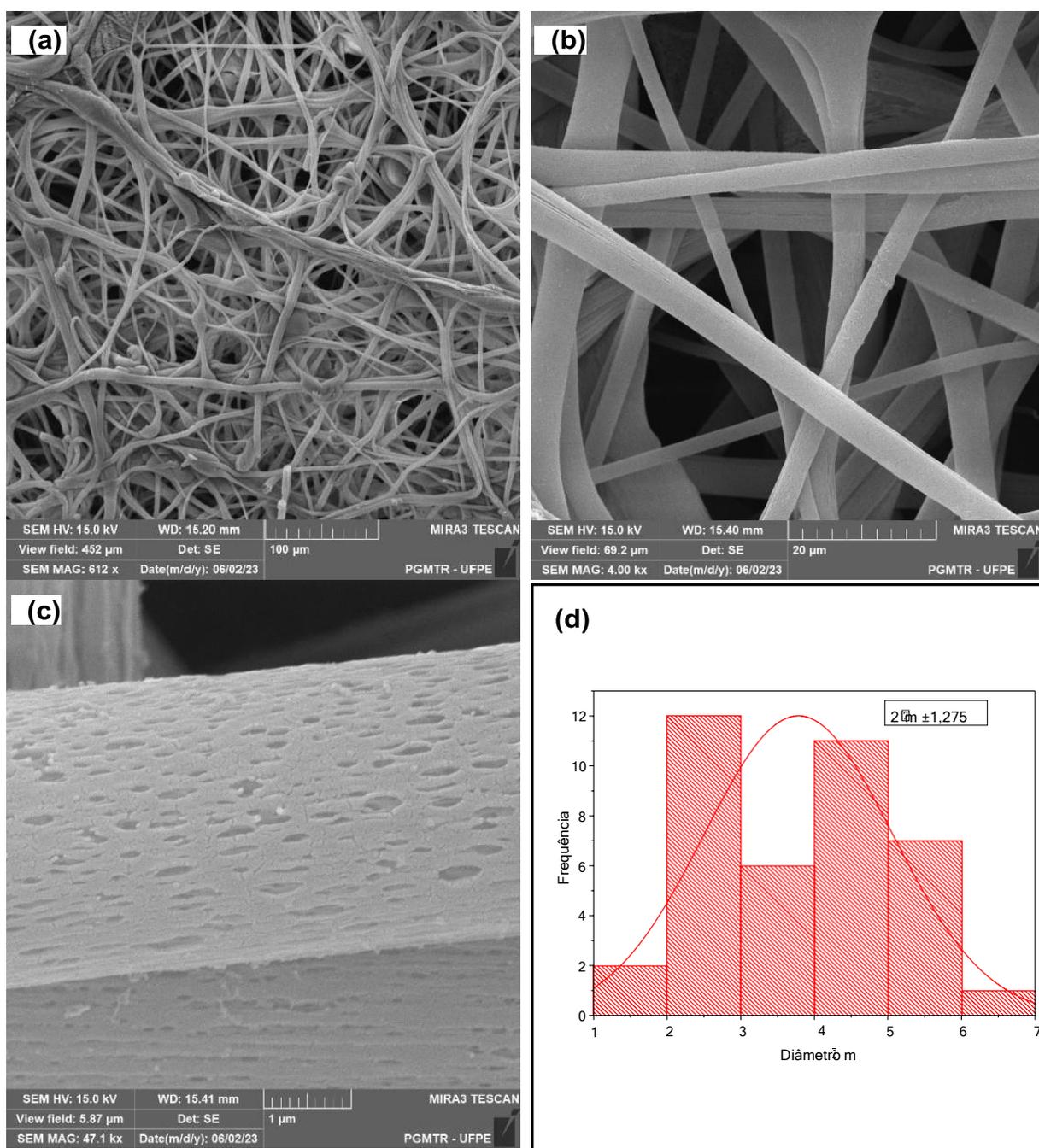


Fonte: A autora
(2024)

5.7. MEV das Nanofibras de Poliestireno

Antes da incorporação dos precursores dos cristais nas nanofibras de poliestireno, foi realizada a preparação de nanofibras contendo apenas poliestireno dissolvido em DMF. As micrografias realizadas por MEV são apresentadas na Figura 32, aonde é possível verificar a presença de fibras finas alongadas e contínuas, com superfícies que com ranhuras de cavidades elípticas. A presença destas ranhuras na superfície depende da volatilidade do solvente utilizado, estudos anteriores mostraram que quanto mais volátil o solvente utilizado na dissolução do polímero, maior o número ranhuras na superfície das fibras (LIU; HUANG; JIN, 2015; PARK; LEE, 2010). O diâmetro médio das nanofibras foram medidos através do programa ImageJ® e o valor encontrado foi de $2 \pm 1,275 \mu\text{m}$. O histograma de distribuição de diâmetros é observado na figura 33 (d).

Figura 32: Micrografias de MEV das nanofibras de PS em diferentes magnificações. Em (a) 612 x, em (b) 4,00 kx e em (c) 47,1 kx. Em (d) histograma da distribuição de diâmetros das nanofibras



Fonte: A autora
(2024)

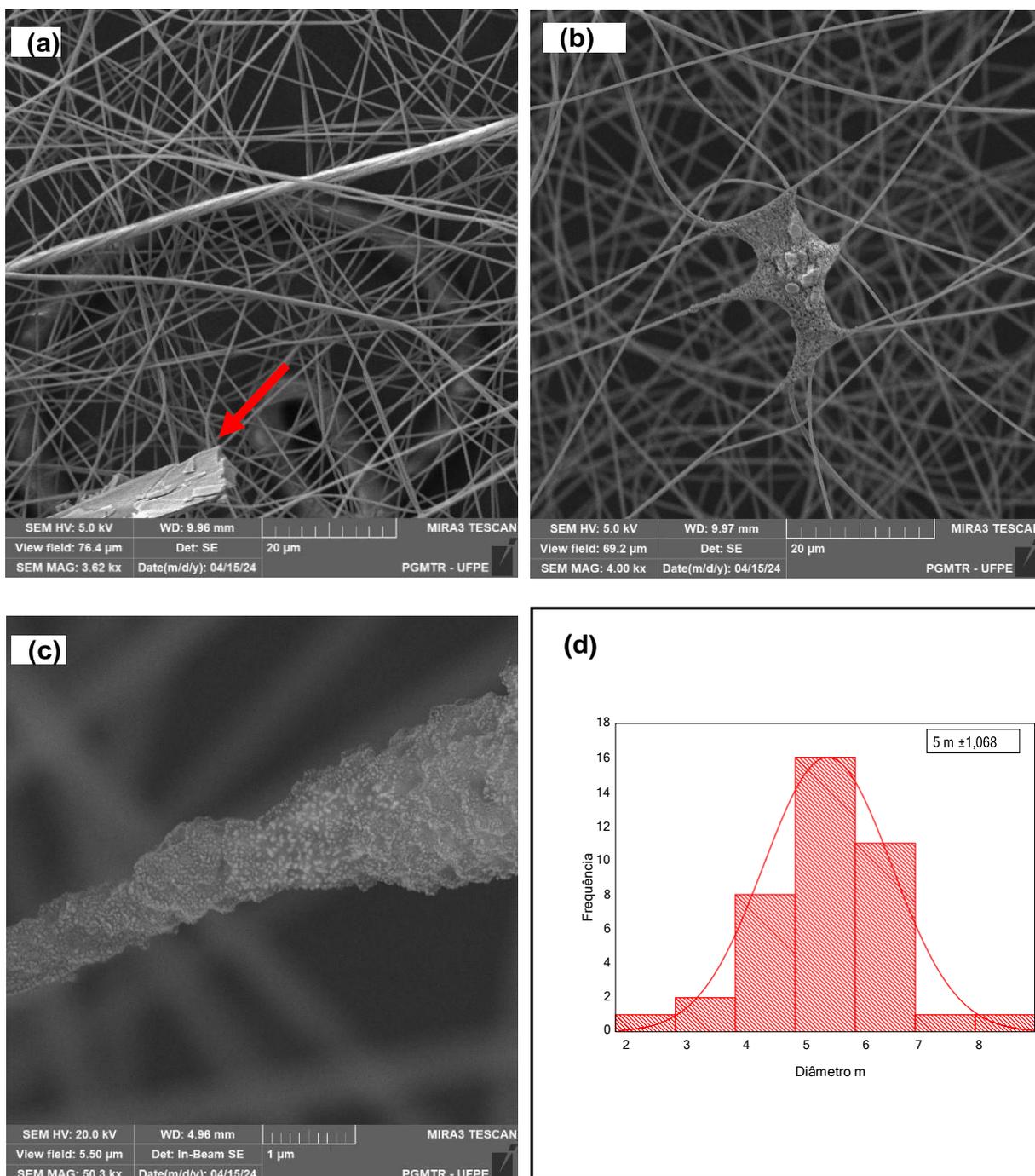
5.8. MEV e EDS das NF_[Cu(SCN)(BTA)(py)] e NF_[Cu(SCN)(DBM)(py)]

As micrografias de MEV do NF_[Cu(SCN)(BTA)(py)] são apresentadas na Figura 33. São observadas fibras longas, finas e contínuas, porém há uma mudança

significativa na característica da superfície da partícula, quando comparada as fibras de PS puro. Em (a) nesta figura, é possível observar (no destaque) um cristal crescido sobre as fibras.

Na Figura 33 (c) é possível identificar uma superfície rugosa, que pode ser atribuída a formação, ou ao início de crescimento, de estruturas cristalinas, possivelmente os cristais de $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{DBM})(\text{py})]$ crescidos *in situ*. O diâmetro médio das nanofibras obtidos foram de $5 \pm 1,066 \mu\text{m}$, conforme medidos no *software* “imageJ®”.

Figura 33:MEV das NF_ $[\text{Cu}(\text{py})(\text{BTA})(\text{SCN})]$ em diferentes magnificações. Em (a), em (b) e em (c). Em (d) histograma da distribuição de diâmetros das fibras.



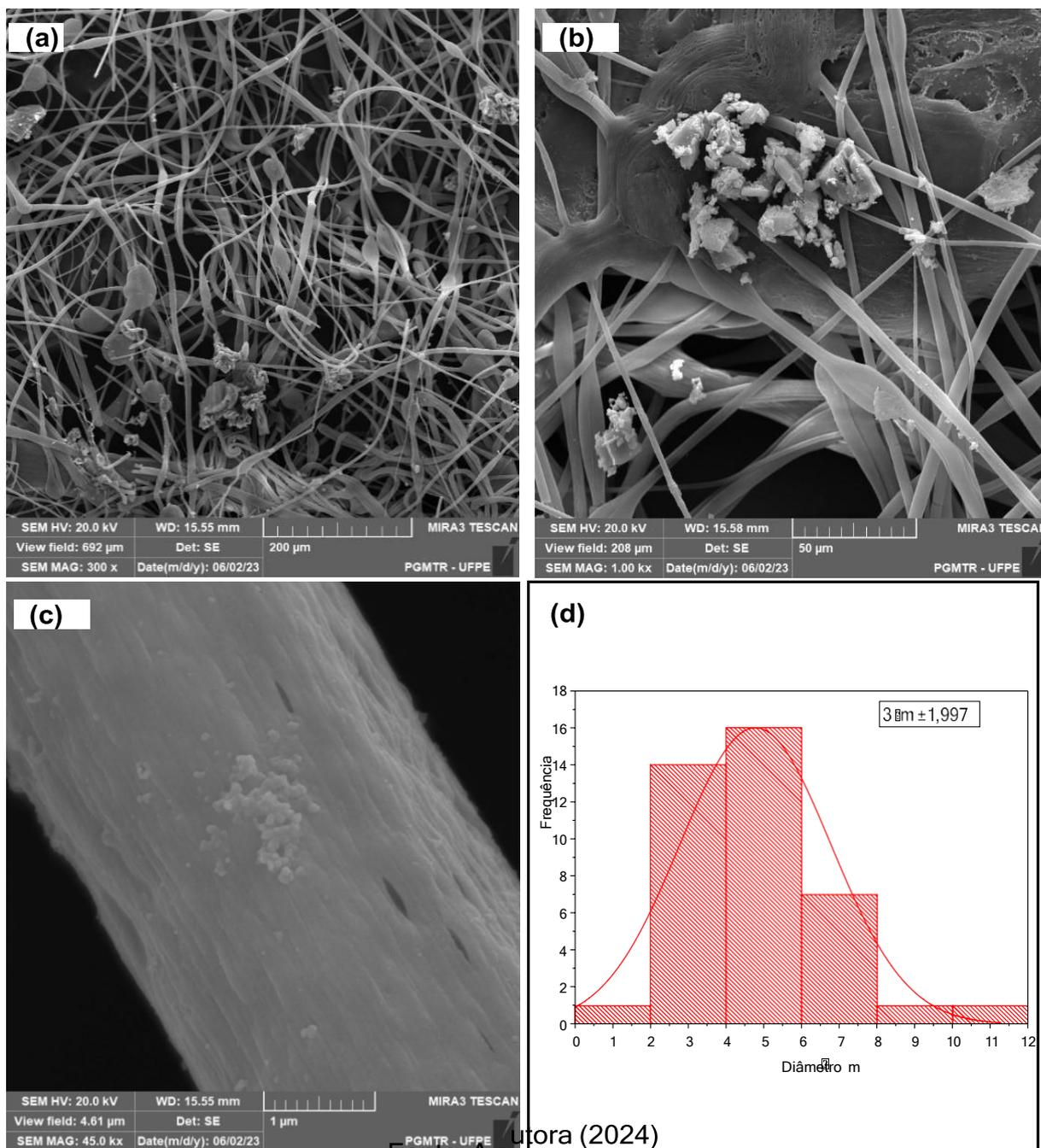
Fonte: A autora
(2024)

A partir da Figura 34, que apresenta as micrografias realizadas por MEV das NF_ $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{DBM})(\text{py})]$ foi possível observar a obtenção de nanofibras alongadas, finas e contínuas, porém com a presença de aglomerados de cristais crescidos *in situ* sobre a mesma. As fibras obtidas apresentaram diâmetros médios de $3 \pm 1,997 \mu\text{m}$.

Os cristais observados dispostos sobre as fibras apresentam tamanhos menores do que aqueles preparados através do método de evaporação do solvente. Deve ser destacado que neste último processo os cristais são formados de forma lenta, pois o solvente é evaporado lentamente. Já quando os cristais são crescidos sobre o processo de eletrofiação, é sabido que neste caso o solvente é evaporado rapidamente, devido ao aumento da área de superfície de contato entre o solvente e o ar, pois as fibras finas apresentam alta superfície de contato devido a sua geometria (XUE et al., 2019a). Por isso é esperada a presença de cristais consideravelmente menores obtidos *in situ*. Novamente foi observado que a superfície das NF_ $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{DBM})(\text{py})]$ apresentaram mudanças significativas quando comparada as fibras de PS puro. Nas fibras contendo os cristais é possível verificar na Figura 34

(c) uma diminuição nas ranhuras da superfície das fibras, ao comparar com as de PSpuro.

Figura 34:MEV das NF_ $[\text{Cu}(\text{py})(\text{DBM})(\text{SCN})]$ em diferentes magnificações. Em (a), em (b) e em (c). Em (d) histograma da distribuição de diâmetros das fibras.

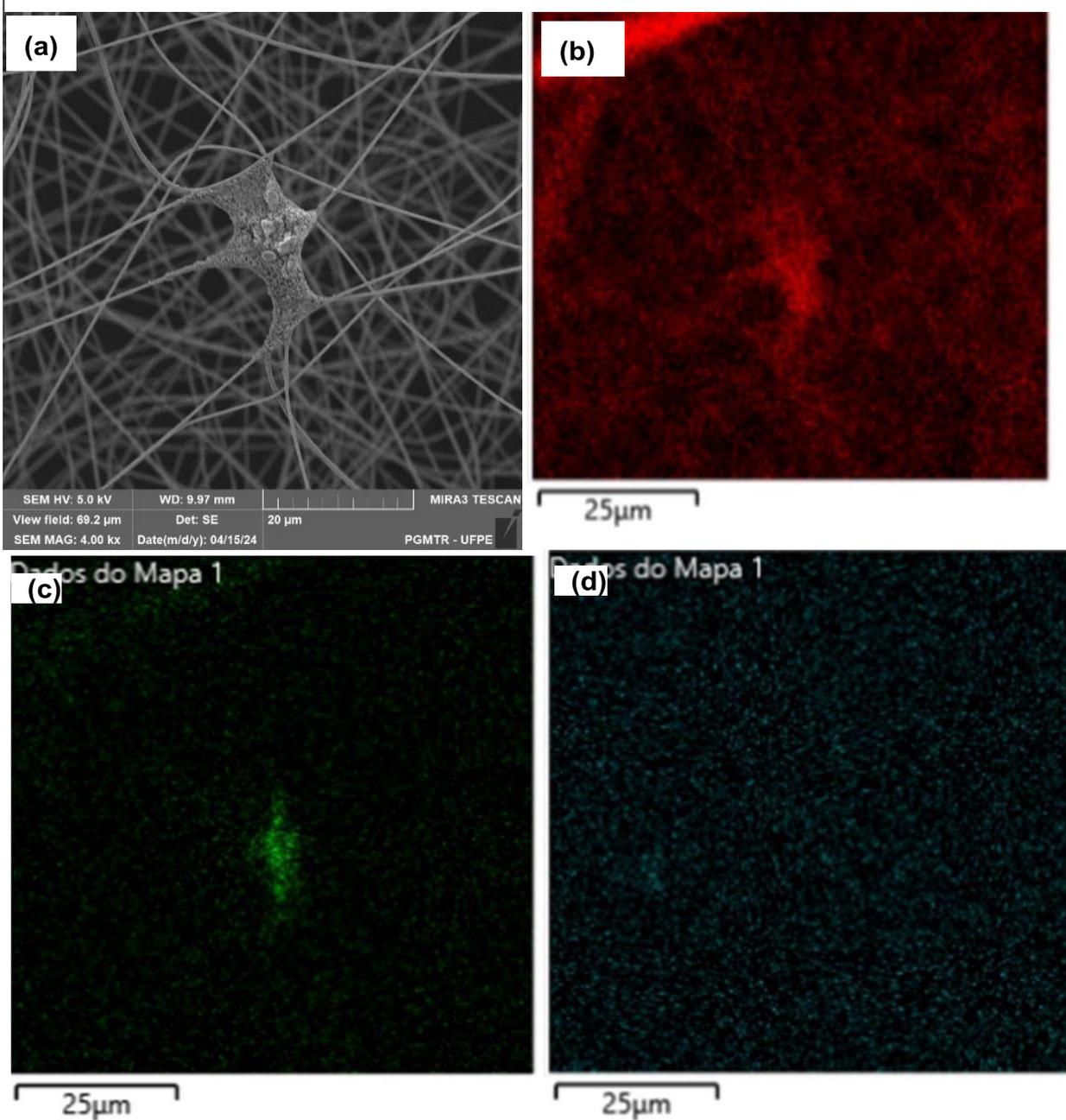


Fonte: A autora (2024)

Na Figura 35 foi possível confirmar a formação de cristais nas fibras e seus elementos químicos, C, Cu e F através dos mapas de EDS das NF $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{BTA})(\text{py})]$. Pode ser inferido que há o crescimento dos cristais durante ou após o processo de eletrofição, pois os cristais antes de serem eletrofiados eles são totalmente dissolvidos na solução polimérica de poliestireno. Desta forma se pôde

considerar a hipótese aqui defendida. Cabe destacar que na Figura 35 (c), o cobre foi identificado em destaque na região aonde a estrutura cristalina foi evidenciada no centro da mesma figura em (a). Indicando que esta microestrutura formada tem predominância de cobre, o que reforça as evidências de cristais crescidos *in situ* sobre as fibras. O elemento C ocorreu devido a própria estrutura da fibra de PS, que é um polímero de estrutura carbonácea, além do próprio complexo que apresenta um alto teor de carbono. E o F, foi devido a presença do ligante BTA, que é um trifluoro (SONG et al., 2024).

Figura 35: Mapas de EDS das NF_ $[\text{Cu}(\text{py})(\text{BTA})(\text{SCN})]$ em (a) ponto focal da análise (b) mapa do carbono, (c) mapa do cobre e (d) mapa do flúor.



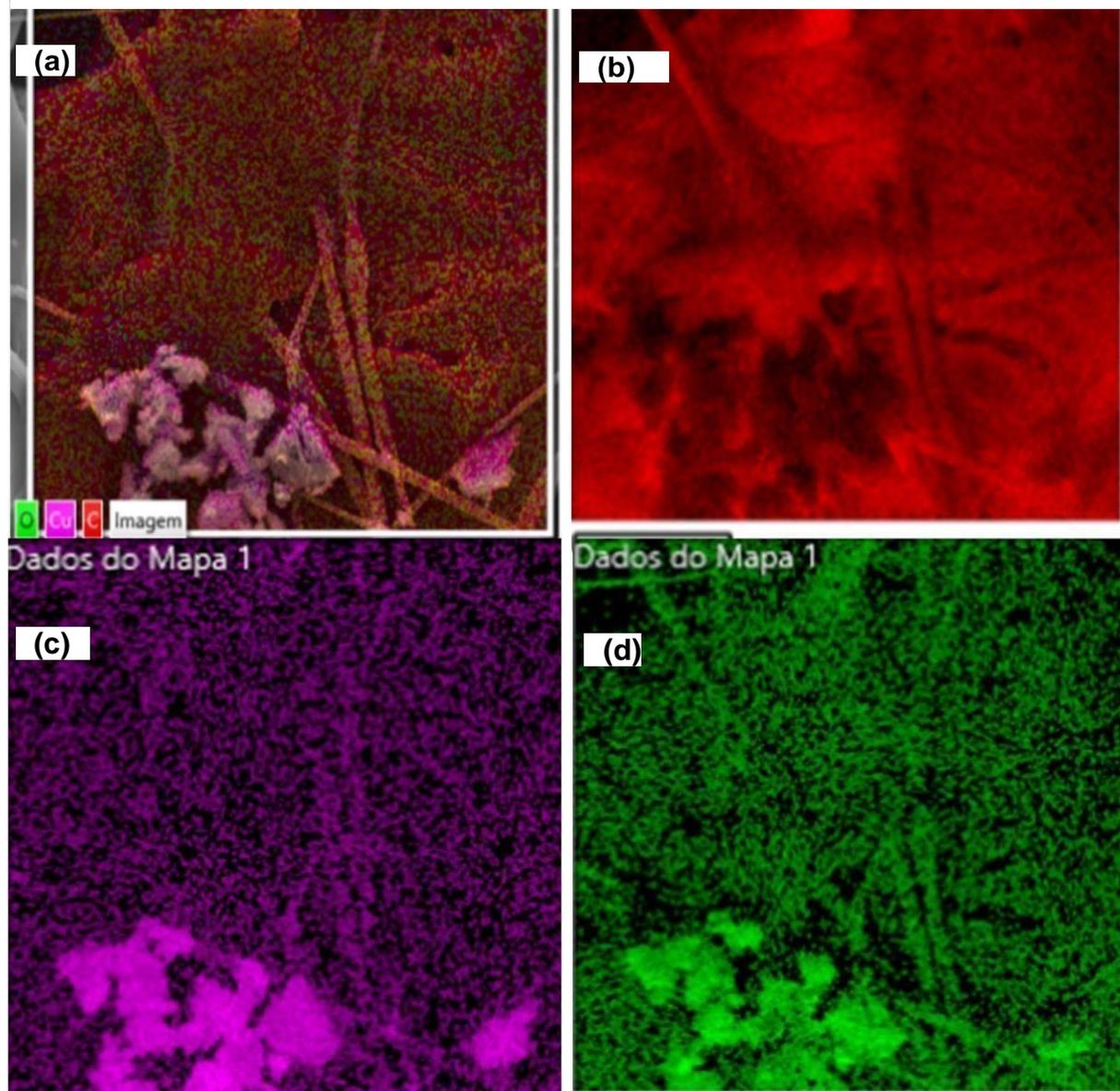
Fonte: A autora (2024)

Da mesma forma anterior os mapas de EDS para a amostra de NF_ $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{DBM})(\text{py})]$ foram realizados (Figura 36). Novamente o Cu foi destacado em uma região específica da amostra, como pode ser visto no contraste evidenciado pela formação cristalina na Figura 36 (c) em comparação com a Figura 36(a). Porém

vale salientar que também é encontrado na mesma imagem (em (c)) o cobre disperso em toda a amostra, o que pode ser coerente com a dispersão do complexo não cristalizado por toda a amostra. Os elementos C e O foram devido a

estrutura do PS e complexo, respectivamente (AMINU et al., 2020).

Figura 36: Mapas de EDS das NF_ $[\text{Cu}(\text{py})(\text{DBM})(\text{SCN})]$ em (a) ponto focal da análise (b) mapa do carbono, (c) mapa do cobre e (d) mapa do oxigênio.



Fonte: A autora
(2024)

6. CONCLUSÃO

No presente trabalho foram discutidas a síntese, caracterização, aplicação microbiológica e preparação de nanofibras de novos cristais de β -dicetonatos de cobre. A partir das análises realizadas pôde-se indicar que os cristais formados apresentam como possíveis formulas as $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{BTA})(\text{py})]$ e $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{DBM})(\text{py})]$, sendo o primeiro podendo apresentar isômeros cis e trans. Os materiais obtidos foram caracterizados através das técnicas de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier, Difração de raio X, microscopia eletrônica de varredura acoplada a um espectrômetro de energia dispersiva. Os FTIRs dos cristais revelaram as bandas típicas de absorção no infravermelho para os ligantes: piridina, tiocianato de cobre e, para o $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{BTA})(\text{py})]$, estiramentos do acoplamento Cu-O e estiramentos assimétricos e simétricos do CF_3 , típicos do ligante BTA. Também para o $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{DBM})(\text{py})]$ foi encontrada a banda de acoplamento Cu-O e os demais sinais dos ligantes apresentados na estrutura proposta. A partir do difratograma de raio X não foi possível elucidar fórmula estrutura, porém foram identificadas múltiplas fazes cristalinas diferentes daquelas dos ligantes puros. Logo se pôde sugerir que houve a formação de novas estruturas cristalinas a serem melhores investigadas a partir de análises de difração de raio X de monocristal, aqui não realizadas. As micrografias realizadas por MEV, apresentaram as estruturas microscópicas dos diferentes cristais demonstrando que o $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{BTA})(\text{py})]$ tem estruturas microscópicas em formato de agulha, enquanto que o $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{DBM})(\text{py})]$ tem estrutura lamelar. Já os EDS revelaram que os elementos químicos presentes nos cristais, apresentam em comum o Cu, assim como aquelas espécies encontradas nos precursores. As análises microbiológicas revelaram que os cristais apresentam boa atividade antimicrobiana, sendo o $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{BTA})(\text{py})]$ com melhor atividade, pois foi capaz de inibir o crescimento das seis bactérias testadas, enquanto que o $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{DBM})(\text{py})]$ foi capaz de inibir apenas o de duas cepas. Estes resultados foram coerentes com a previsão das prováveis estruturas químicas sugeridas, já que estudos anteriores demonstraram que quanto mais lipofílico for o complexo, melhor o acesso deste ao interior da célula bacteriana, e assim maior a efetividade na morte da célula. E como apontado neste estudo o $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{BTA})(\text{py})]$, por ter um ligante assimétrico (BTA), ele pode apresentar o isômero trans, que de acordo com a estrutura proposta apresenta menor polaridade do que o $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{DBM})(\text{py})]$, o que

corroborar com o resultado obtido. Além do preparo dos cristais, estes também foram processados sobre a forma de nanofibras poliméricas de PS a partir da técnica de eletrofiação. Através da análise de MEV foi demonstrado que houve diminuição das ranhuras na superfície das fibras quando comparadas as de PS puras. Ainda através do MEV foi observada a formação de microestruturas cristalinas sobre as nanofibras, indicando assim que os cristais podem ter crescido *in situ* ao longo do processamento destes na forma de nanofibras. O EDS das nanofibras corroboraram com a análise de que as estruturas cristalinas formadas nas nanofibras são aquelas dos elementos químicos típicos dos precursores. Por fim, ainda não são encontrados estudos na literatura com a preparação de nanofibras de crescimento *in situ* de β -dicetonatos de cobre por eletrofiação em nanofibras, desta forma este estudo se destaca por ser pioneiro nesta área.

7. PERSPECTIVAS

- Realizar análises termogravimétricas (TGA e DSC) dos cristais e nanofibras obtidas;
- Realizar testes de viabilidade celulares e antineoplásico em células de mama e próstata.
- Elucidar a estrutura dos cristais obtidos a partir de medidas de difração de raio X de monocristal e ressonância magnética nuclear (RMN)
- Efetuar a análise por espectroscopia na região do ultravioleta e visível dos materiais obtidos;
- Realizar testes de atividades antimicrobianas das nanofibras contendo os cristais;

REFERÊNCIAS

- ABADI, B. *et al.* Electrospun hybrid nanofibers: Fabrication, characterization, and biomedical applications. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, [s. l.], v. 10, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3389/fbioe.2022.986975>
- ABALINTSINA, S. A. *et al.* Synthesis, characterization and antimicrobial properties of Cobalt(III), Nickel(III), Copper(II) and Zinc(II) complexes with pyridine and thiocyanate. **Scientific African**, [s. l.], v. 18, p. e01402, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2022.e01402>
- ABDUL-SATTAR MOHAMED, F.; NUMAN, A. T. Synthesis and characterization of some mixed ligands complexes of β -enaminone with some metal ions. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], v. 80, p. 1683-1690, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.02.317>
- AFSHARIAN, Y. P.; RAHIMNEJAD, M. Bioactive electrospun scaffolds for wound healing applications: A comprehensive review. **Polymer Testing**, [s. l.], v. 93, p. 106952, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106952>
- ALIZADEH, S. R.; EBRAHIMZADEH, M. A. Antiviral Activities of Pyridine Fused and Pyridine Containing Heterocycles, A Review (from 2000 to 2020). **Mini-Reviews in Medicinal Chemistry**, [s. l.], v. 21, n. 17, p. 2584-2611, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.2174/1389557521666210126143558>
- ALMEIDA, J. D. C. *et al.* Copper(II) complexes with β -diketones and N-donor heterocyclic ligands: Crystal structure, spectral properties, and cytotoxic activity. **Polyhedron**, [s. l.], v. 89, p. 1-8, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.poly.2014.12.026>
- AMINU, T. Q. *et al.* Well-Adhered Copper Nanocubes on Electrospun Polymeric Fibers. **Nanomaterials**, [s. l.], v. 10, n. 10, p. 1982, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/nano10101982>
- AYTAC, Z. *et al.* Electrospinning of cyclodextrin/linalool-inclusion complex nanofibers: Fast-dissolving nanofibrous web with prolonged release and antibacterial activity. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 231, p. 192-201, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.03.113>
- AZNIZA, N.; NOOR, M. **Structural and Conduction Studies of Solid Biopolymer Electrolytes System Based on Carboxymethyl Cellulose** Article in **American-Eurasian Journal of Sustainable Agriculture**. [S. l.: s. n.], 2015. Disponível em: <http://www.aensiweb.com/AEJSA>.
- BHANDARKAR, S. E.; PATHARE, P. P.; KHOBRADE, B. P. New Nickel (II), Copper (II) and Cobalt (II) Complexes Based Salicylaldehyde Schiff Base: Synthesis, Characterisation, and Antiviral Activity. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], v. 92, p. 807-816, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.04.381>
- CLAYDEN, J. , G. N. , W. S. , & W. P. **Organic Chemistry**. [S. l.]: Oxford: Oxford University Press, 2012.

CLIMOVA, A. *et al.* Anticancer and antimicrobial activity of new copper (II) complexes. **Journal of Inorganic Biochemistry**, [s. l.], v. 240, p. 112108, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2022.112108>

CUNHA, Silvio. **Métodos simples de formação de monocristal de substância orgânica para estudo estrutural por difração de raios X**. Instituto de Química. 2008. Tese - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2008.

DAENIKER, H. U.; DRUEY, J. Heilmittelchemische Studien in der heterocyclischen Reihe. 18. Mitteilung. Über Polymethylen-bis-sydnone und Polymethylen-bis- hydrazine. **Helvetica Chimica Acta**, [s. l.], v. 40, n. 4, p. 918-932, 1957. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/hlca.19570400406>

DANIELRAJ, P.; VARGHESE, B.; SANKARARAMAN, S. 2,6-Bis(1-benzyl-1 *H*-1,2,3-triazol-4-yl)pyridine and its octahedral copper complex. **Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications**, [s. l.], v. 66, n. 12, p. m366-m370, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1107/S010827011004223X>

DEY, A.; MITRA, A. K.; ALAM, T. Natural and synthetic polymers in medicine. *Em*: HANDBOOK OF POLYMERS IN MEDICINE. [S. l.]: Elsevier, 2023. p. 1-31. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823797-7.00001-0>

DING, X. *et al.* Electrospun polyvinylidene fluoride/SiO₂ nanofibrous membranes with enhanced electret property for efficient air filtration. **Composites Communications**, [s. l.], v. 13, p. 57-62, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.coco.2019.02.008>

DJOKO, K. Y. *et al.* Copper(II)-Bis(Thiosemicarbazonato) Complexes as Antibacterial Agents: Insights into Their Mode of Action and Potential as Therapeutics. **Antimicrobial Agents and Chemotherapy**, [s. l.], v. 59, n. 10, p. 6444-6453, 2015a. Disponível em: <https://doi.org/10.1128/AAC.01289-15>

DJOKO, K. Y. *et al.* Copper(II)-Bis(Thiosemicarbazonato) Complexes as Antibacterial Agents: Insights into Their Mode of Action and Potential as Therapeutics. **Antimicrobial Agents and Chemotherapy**, [s. l.], v. 59, n. 10, p. 6444-6453, 2015b. Disponível em: <https://doi.org/10.1128/AAC.01289-15>

DRENTH, Jan. **Principles of Protein X-ray Crystallography**. 1. ed.ed. Nova York: Springer, 1994.

ENAMULLAH, M. *et al.* Square-planar nickel/copper(II) complexes of (E)-2-(((2-ethylphenyl)imino)(phenyl)methyl)phenol: Supramolecular analysis, keto-enol tautomerism, polymorphism and antibacterial activities. **Journal of Molecular Structure**, [s. l.], v. 1312, p. 138509, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.138509>

FAVRE, H. A.; POWELL, W. H. **Nomenclature of Organic Chemistry**. [S. l.]: The Royal Society of Chemistry, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/9781849733069>

GAUTAM, B.; TSAI, T.-H.; CHEN, J.-T. Towards sustainable solutions: A review of polystyrene upcycling and degradation techniques. **Polymer Degradation and**

Stability, [s. l.], v. 225, p. 110779, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2024.110779>

GOMES DA SILVA DANTAS, F. *et al.* A Promising Copper(II) Complex as Antifungal and Antibiofilm Drug against Yeast Infection. **Molecules**, [s. l.], v. 23, n. 8, p. 1856, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/molecules23081856>

HANDY, J. V.; AYALA, G.; PIKE, R. D. Structural comparison of copper(II) thiocyanate pyridine complexes. **Inorganica Chimica Acta**, [s. l.], v. 456, p. 64-75, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ica.2016.11.013>

HEMA, M. K. *et al.* 4,4,4-trifluoro-1-phenylbutane-1,3-dione metal [Cu(II) and Ni(II)] complexes as an superlative antibacterial agent against MRSA: Synthesis, structural quantum-chemical and molecular docking studies. **Journal of Molecular Structure**, [s. l.], v. 1243, p. 130774, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130774>

HEMA, M. K. *et al.* 4,4,4-Trifluoro-1-(thiophen-2-yl)butane-1,3-dione nickel(II) complex: Synthesis, structure, quantum chemical and DNA binding studies. **Journal of Molecular Structure**, [s. l.], v. 1202, p. 127277, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127277>

[HTTPS://PUBCHEM.NCBI.NLM.NIH.GOV/COMPOUND/61264](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/61264). [S. l.], [s. d.].

[HTTPS://WWW.SIGMAALDRICH.COM/BR/PT/PRODUCT/ALDRICH/217042](https://www.sigmaaldrich.com/br/pt/product/aldrich/217042). [S. l.], [s. d.].

İNCEL, A. *et al.* Triboluminescent Electrospun Mats with Blue-Green Emission under Mechanical Force. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 121, n. 21, p. 11709-11716, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b02875>

INESI, G. Molecular features of copper binding proteins involved in copper homeostasis. **IUBMB Life**, [s. l.], v. 69, n. 4, p. 211-217, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/iub.1590>

ISHIWATA, S.; SHIOKAWA, Y. Studies on Benzimidazoles and Related Compounds. III. The Intramolecular Mannich Reaction of 2-Alkylaminomethylbenzimidazoles. **Chemical and Pharmaceutical Bulletin**, [s. l.], v. 18, n. 6, p. 1245-1248, 1970. Disponível em: <https://doi.org/10.1248/cpb.18.1245>

JACKSON, K. M. *et al.* Dibenzoylmethane induces cell cycle deregulation in human prostate cancer cells. **Cancer Letters**, [s. l.], v. 178, n. 2, p. 161-165, 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0304-3835\(01\)00844-8](https://doi.org/10.1016/S0304-3835(01)00844-8)

JIANG, H. *et al.* Advances in biomass-based nanofibers prepared by electrospinning for energy storage devices. **Fuel**, [s. l.], v. 355, p. 129534, 2024a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129534>

JIANG, H. *et al.* Advances in biomass-based nanofibers prepared by electrospinning for energy storage devices. **Fuel**, [s. l.], v. 355, p. 129534, 2024b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129534>

JOKSIMOVIĆ, N. *et al.* Synthesis, characterization, biological activity, DNA and BSA binding study: novel copper(Cu^{II}) complexes with 2-hydroxy-4-aryl-4-oxo- 2-butenolate. **Dalton Transactions**, [s. l.], v. 45, n. 38, p. 15067-15077, 2016a. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C6DT02257J>

JOKSIMOVIĆ, N. *et al.* Synthesis, characterization, biological activity, DNA and BSA binding study: novel copper(Cu^{II}) complexes with 2-hydroxy-4-aryl-4-oxo- 2-butenolate. **Dalton Transactions**, [s. l.], v. 45, n. 38, p. 15067-15077, 2016b. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C6DT02257J>

K, N.; ROUT, C. S. Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications. **RSC Advances**, [s. l.], v. 11, n. 10, p. 5659-5697, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/D0RA07800J>

KAIM, W. , & S. B. **Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life**. New York: Wiley, 1994.

KHAMIDULLINA, L. A. *et al.* Synthesis, characterization, DFT calculations, and biological activity of copper(II) complexes with 1,1,1-trifluoro-4-(2-methoxyphenyl)butan-2,4-dione. **Journal of Molecular Structure**, [s. l.], v. 1176, p. 515-528, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.08.112>

KHOR, P. Y. *et al.* Insights on the synthesis of asymmetric curcumin derivatives and their biological activities. **European Journal of Medicinal Chemistry**, [s. l.], v. 183, p. 111704, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2019.111704>

KOTANI, H. *et al.* Enhancement of 4-electron O_2 reduction by a $\text{Cu}(\text{Cu}^{II})$ -pyridylamine complex via protonation of a pendant pyridine in the second coordination sphere in water. **Chemical Communications**, [s. l.], v. 51, n. 69, p. 13385-13388, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C5CC03012A>

KURODA, M. *et al.* Abundance and potential sources of floating polystyrene foam macro- and microplastics around Japan. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 925, p. 171421, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.171421>

LAGIER, C. M.; VILA, A. J.; OLIVIERI, A. C. Shifting of the keto-enol equilibrium in 1,3-diphenyl-1,3-propanedione by methyl substitution. An AM1 study. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, [s. l.], v. 309, n. 1, p. 59-64, 1994. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0166-1280\(94\)80062-6](https://doi.org/10.1016/0166-1280(94)80062-6)

LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão Concisa**. 3ª edição. [S. l.: s. n.], 1999.

LEMIRE, J. A.; HARRISON, J. J.; TURNER, R. J. Antimicrobial activity of metals: mechanisms, molecular targets and applications. **Nature Reviews Microbiology**, [s. l.], v. 11, n. 6, p. 371-384, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nrmicro3028>

LI, D.; XIA, Y. Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel? **Advanced Materials**, [s. l.], v. 16, n. 14, p. 1151-1170, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adma.200400719>

LI, S. *et al.* UV photoresponse properties of ZnO nanorods arrays deposited with CuSCN by SILAR method. **Chemical Physics Letters**, [s. l.], v. 620, p. 50-55, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2014.12.026>

LIANG, Z. *et al.* Synthesis and properties of magnetic-luminescent bifunctional nanospheres NH₂-Fe₃O₄/HMDA[Eu(DBM)₄]. **Journal of Luminescence**, [s. l.], v. 272, p. 120586, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2024.120586>

LIMA, N. B. D. *et al.* A comprehensive strategy to boost the quantum yield of luminescence of europium complexes. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 3, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/srep02395>

LIU, W.; HUANG, C.; JIN, X. Electrospinning of Grooved Polystyrene Fibers: Effect of Solvent Systems. **Nanoscale Research Letters**, [s. l.], v. 10, n. 1, p. 237, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/s11671-015-0949-5>

LIU, Z. *et al.* Multifunctional nanofiber mat for high temperature flexible sensors based on electrospinning. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 941, p. 168959, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.168959>

LV, S. *et al.* Synthesis of CuSCN particles in deep eutectic solvents and its application in the thermal decomposition of ammonium perchlorate. **Particulate Science and Technology**, [s. l.], v. 34, n. 4, p. 407-411, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/02726351.2015.1068897>

MAC LEOD, T. C. O. *et al.* Copper(II) complexes of arylhydrazones of β -diketones immobilized on Zn-Al layered double hydroxides as effective recyclable catalysts for peroxidative oxidation of alkanes. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 439-440, p. 15-23, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.06.032>

MAHESHA *et al.* Structural conformation and coordination architecture investigation in the solvent induced cis Cu(II) complex containing fluorine-substituted β -diketonate ligand. **Journal of Molecular Structure**, [s. l.], v. 1272, p. 134146, 2023a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.134146>

MAHESHA *et al.* The investigation of modification in structural flexibility and coordination modes in a solvent free β -diketone Cu(II) complex by crystal structure and DFT studies. **Polyhedron**, [s. l.], v. 232, p. 116293, 2023b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.poly.2023.116293>

MAHESHA *et al.* μ -phenoxide bridged mixed ligand Cu(II) complex: Synthesis, 3D supramolecular architecture, DFT, energy frameworks and antimicrobial studies. **Polyhedron**, [s. l.], v. 185, p. 114571, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114571>

MANIVELAN, N. *et al.* Pentlandite Compound-Anchored CuSCN as a Stable Electrocatalyst in Highly Alkaline Solutions. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, [s. l.], v. 12, n. 1, p. 48-58, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c04412>

MARCH, J. **Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and**

Structure. 6. ed. New York: Wiley, 2007.

MARINESCU, M.; POPA, C.-V. Pyridine Compounds with Antimicrobial and Antiviral Activities. **International Journal of Molecular Sciences**, [s. l.], v. 23, n. 10, p. 5659, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ijms23105659>

MIESSLER; FISCHER, P. J.; TARR, D. A. **Química Inorgânica**. [S. l.: s. n.], 2014.

MOHANAN, K.; DEVI, S. N. Synthesis, characterization and antibacterial studies of some copper(II) complexes with β -enaminones. **Journal of the Indian Chemical Society**, [s. l.], v. 83, p. 31-35, 2006.

MORIKAWA, K.; GREEN, M.; NARAGHI, M. A Novel Approach for Melt Electrospinning of Polymer Fibers. **Procedia Manufacturing**, [s. l.], v. 26, p. 205-208, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2018.07.028>

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**. [S. l.]: Wiley, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/9780470405840>

NIEUWENHUIJSE, B.; REEDIJK, J. Jahn–teller distortions in copper(II) complexes as determined from ESR powder spectra. **Chemical Physics Letters**, [s. l.], v. 22, n. 1, p. 201-203, 1973. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(73\)80570-6](https://doi.org/10.1016/0009-2614(73)80570-6)

NORUZI, M. Electrospun nanofibres in agriculture and the food industry: a review. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, [s. l.], v. 96, n. 14, p. 4663-4678, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jsfa.7737>

O'CONNELL, A. J.; PECK, C. J.; SAMMES, P. G. Thermal ring contraction of oxygenated pyrazines to imidazoles via diazoxepins. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, [s. l.], n. 7, p. 399, 1983. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c39830000399>

OLIVEIRA, W. X. Coelho. **Engenharia de Cristais Aplicada na Modulação de Propriedades de Magnetos Moleculares**. 2016. Tese - Universidade Federal de Minas Gerais, Instituto de Ciências Exatas, Belo Horizonte, 2016.

OMOREGIE, H. O. *et al.* Antidiabetes, antimicrobial and antioxidant studies of mixed β -diketone and diimine copper(II) complexes. **Polyhedron**, [s. l.], v. 217, p. 115738, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.115738>

PAJOOH, A. M. D. *et al.* Biomimetic VEGF-loaded bilayer scaffold fabricated by 3D printing and electrospinning techniques for skin regeneration. **Materials & Design**, [s. l.], v. 238, p. 112714, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2024.112714>

PARK, J.-Y.; LEE, I.-H. Relative Humidity Effect on the Preparation of Porous Electrospun Polystyrene Fibers. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, [s. l.], v. 10, n. 5, p. 3473-3477, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1166/jnn.2010.2349>

PETTINARI, C.; SANTINI, C. IR and Raman Spectroscopies of Inorganic, Coordination and Organometallic Compounds. *Em: ENCYCLOPEDIA OF SPECTROSCOPY AND SPECTROMETRY*. [S. l.]: Elsevier, 2017. p. 347-358. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803224-4.00338-1>

POLLONI, L. *et al.* Action of copper(II) complex with β -diketone and 1,10-phenanthroline (CBP-01) on sarcoma cells and biological effects under cell death. **Biomedicine & Pharmacotherapy**, [s. l.], v. 112, p. 108586, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2019.01.047>

POOJA; DWIVEDI, Y. Effect of Sm(DBM)3Phen incorporation methodology on spectroscopic properties of PVA nanofibres. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.12.053>

QIU, Q. *et al.* Highly flexible, breathable, tailorable and washable power generation fabrics for wearable electronics. **Nano Energy**, [s. l.], v. 58, p. 750-758, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.02.010>

QUESTER, K. *et al.* SERS Properties of Different Sized and Shaped Gold Nanoparticles Biosynthesized under Different Environmental Conditions by *Neurospora crassa* Extract. **PLoS ONE**, [s. l.], v. 8, n. 10, p. e77486, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0077486>

RAHMATI, M. *et al.* Electrospinning for tissue engineering applications. **Progress in Materials Science**, [s. l.], v. 117, p. 100721, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100721>

RAI, M. *et al.* Antibiotic Resistance. *Em: ANTIBIOTIC RESISTANCE*. [S. l.]: Elsevier, 2016. p. 121-143. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803642-6.00006-X>

REN, X. *et al.* An aligned porous electrospun fibrous membrane with controlled drug delivery – An efficient strategy to accelerate diabetic wound healing with improved angiogenesis. **Acta Biomaterialia**, [s. l.], v. 70, p. 140-153, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2018.02.010>

SALAH, I.; PARKIN, I. P.; ALLAN, E. Copper as an antimicrobial agent: recent advances. **RSC Advances**, [s. l.], v. 11, n. 30, p. 18179-18186, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/D1RA02149D>

SANTOS, V. F. C. D. **Complexos de Európio (III) com Diferentes Ligantes: Novas Rotas Sintéticas, Aspectos Termodinâmicos e Propriedades de Luminescência**. 2022. Dissertação - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2022.

SCHERRER, P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Em: , [s. d.]. Anais [...]. [S. l.: s. n.], [s. d.]*. Disponível em: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:136663851>

SCIORTINO, G. *et al.* Quantitative prediction of electronic absorption spectra of copper(II)-bioligand systems: Validation and applications. **Journal of Inorganic Biochemistry**, [s. l.], v. 204, p. 110953, 2020. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2019.110953>

SHEIKH, J. *et al.* Synthesis and in vitro biology of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zinc(II) complexes of functionalized beta-diketone bearing energy buried potential antibacterial and antiviral O,O pharmacophore sites. **Journal of Saudi Chemical Society**, [s. l.], v. 17, n. 3, p. 269-276, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2011.04.004>

SHERAZ, M. *et al.* Electrospinning synthesis of CuBTC/TiO₂/PS composite nanofiber on HEPA filter with self-cleaning property for indoor air purification. **Process Safety and Environmental Protection**, [s. l.], v. 172, p. 621-631, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.02.047>

SMART LESLEY E.; MOORE A. ELAINE. **SOLID STATE CHEMISTRY An Introduction**. 3 Editioned. [S. l.]: Boca Raton: CRC Press, 2005.

SONG, H. *et al.* Clay mineral nanostructures regulate sequestration of organic carbon in typical fluvial sediments. **Heliyon**, [s. l.], v. 10, n. 3, p. e25825, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e25825>

SONG, L. *et al.* Fluorescent Mg(DBM)₂-doped alginate nanofibrous membranes for sensitive, quantitative and visible detection of Cd²⁺. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 675, p. 132027, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.132027>

SOULDOZI, A. *et al.* The reaction of (N-isocyanimino)triphenylphosphorane with dialkyl acetylenedicarboxylates in the presence of 1,3-diphenyl-1,3-propanedione: a novel three-component reaction for the stereoselective synthesis of dialkyl (Z)-2-(5,7-diphenyl-1,3,4-oxadiazepin-2-yl)-2-butenedioates. **Tetrahedron Letters**, [s. l.], v. 48, n. 14, p. 2617-2620, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2007.02.010>

SPEIGHT, J. G. (org.). **Lange's Handbook of Chemistry**. 17th Editioned. New York: McGraw-Hill Education, 2017. *E-book*.

SU, J. *et al.* Hierarchically structured TiO₂/PAN nanofibrous membranes for high-efficiency air filtration and toluene degradation. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 507, p. 386-396, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.07.104>

• SUNDBERG, R. J. , and R. J. S. **In Advanced Organic Chemistry: Part A: Structure and Mechanisms**. 6. ed. [S. l.]: Springer, 2007.

TAYLOR, Geoffrey. Electrically Driven Jets. **Proceedings of the Royal Society of London**, [s. l.], 1969.

VENMATHI MARAN, B. A.; JEYACHANDRAN, S.; KIMURA, M. A Review on the Electrospinning of Polymer Nanofibers and Its Biomedical Applications. **Journal of Composites Science**, [s. l.], v. 8, n. 1, p. 32, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/jcs8010032>

VICTORIA SCHULTE-WERNING, L. *et al.* Antimicrobial liposomes-in-nanofiber

wound dressings prepared by a green and sustainable wire-electrospinning set-up. **International Journal of Pharmaceutics**, [s. l.], v. 657, p. 124136, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2024.124136>

VIGATO, P. A.; PERUZZO, V.; TAMBURINI, S. The evolution of β -diketone or β -diketophenol ligands and related complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, [s. l.], v. 253, n. 7-8, p. 1099-1201, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2008.07.013>

VISWANADAM, G.; CHASE, G. G. Modified electric fields to control the direction of electrospinning jets. **Polymer**, [s. l.], v. 54, n. 4, p. 1397-1404, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.12.082>

WALDEN, R. *et al.* Parametric optimisation of PDMS/PMMA nanofibers prepared using emulsion electrospinning technique. **Results in Materials**, [s. l.], v. 22, p. 100576, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rinma.2024.100576>

WANG, B. *et al.* Properties and Applications of Copper(I) Thiocyanate Hole-Transport Interlayers Processed from Different Solvents. **Advanced Electronic Materials**, [s. l.], v. 8, n. 7, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/aelm.202101253>

WU, Y. *et al.* Assessment of Mononuclear/Dinuclear copper acylhydrazone complexes for lung cancer treatment. **Bioorganic Chemistry**, [s. l.], v. 144, p. 107122, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2024.107122>

XUE, J. *et al.* Electrospinning and Electrospun Nanofibers: Methods, Materials, and Applications. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 119, n. 8, p. 5298-5415, 2019a. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00593>

XUE, J. *et al.* Electrospinning and Electrospun Nanofibers: Methods, Materials, and Applications. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 119, n. 8, p. 5298-5415, 2019b. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00593>

YANG, M.; ZHU, J.-J.; LI, J.-J. Synthesis and characterizations of porous spherical CuSCN nanoparticles. **Materials Letters**, [s. l.], v. 59, n. 7, p. 842-845, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.10.063>

ZHAO, Z. *et al.* Interfacial N-Cu-S coordination mode of CuSCN/C₃N₄ with enhanced electrocatalytic activity for hydrogen evolution. **Nanoscale**, [s. l.], v. 11, n. 27, p. 12938-12945, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C9NR02860A>

ZHENG, H. *et al.* Research progress in the preparation of electromagnetic wave absorbing and corrosion resistant nanofiber materials by electrospinning. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2024.04.010>