

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

Alice Fernandes Ruback

**Síntese e caracterização de novos complexos de prata(I)
com sulfadiazina e trifenilfosfina**

Juiz de Fora

2026

Alice Fernandes Ruback

**Síntese e caracterização de novos complexos de prata(I)
com sulfadiazina e trifenilfosfina**

Trabalho de conclusão de curso
apresentado ao Programa de Graduação
em Química da Universidade Federal de
Juiz de Fora como requisito parcial para a
obtenção do título de Bacharel em
Química.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Cuin

Coorientadora: Me. Milena Berteli Borges Thomé

Juiz de Fora

2026

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e à minha irmã, pelo apoio constante, pelo incentivo incondicional e por estarem sempre ao meu lado ao longo de toda a minha trajetória acadêmica, sendo fundamentais para que eu chegasse até aqui.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Alexandre Cuin, por ter aceitado me orientar, pela paciência, dedicação e por todos os ensinamentos compartilhados ao longo do desenvolvimento desta pesquisa, que foram essenciais para minha formação científica.

À minha coorientadora, Milena, pelo suporte, pela parceria ao longo de todo o projeto, contribuindo de maneira significativa para sua realização.

Aos professores da disciplina de Projeto I, Prof. Dr. Alexandre Cuin e Prof. Dr. Luiz Fernando Cappa de Oliveira, pelo direcionamento inicial e pelas contribuições na estruturação deste projeto, assim como aos colegas de turma, pelas discussões produtivas e pela troca de ideias que enriqueceram este trabalho.

Ao laboratório LQBin, pela disponibilização da infraestrutura necessária para a execução deste projeto, bem como pelo ambiente de aprendizado proporcionado durante a realização das atividades experimentais.

Aos colegas do Grupo Baccan, integrantes do meu laboratório de pesquisa, pelo apoio no dia a dia, pela colaboração nas atividades desenvolvidas e pelo companheirismo.

Ao Prof. Dr. Pedro Corbi, do Instituto de Química da UNICAMP, pela valiosa colaboração na realização das análises de caracterização, incluindo análise elementar, RMN e DRX, cujos resultados foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

À Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF), pela minha formação acadêmica e pela disponibilização do espaço, da infraestrutura e dos recursos necessários para a realização deste curso. Aos órgãos de fomento CAPES, FAPEMIG e CNPq.

A todos aqueles que contribuíram, direta ou indiretamente, para a execução deste trabalho, seja por meio de auxílio técnico, discussões ou apoio ao longo do percurso.

RESUMO

A tuberculose é uma doença infecciosa causada pela *Mycobacterium tuberculosis* e permanece entre os principais problemas de saúde pública mundial. Por se tratar de uma micobactéria, sua parede celular é composta por camadas hidrofílicas e lipofílicas, que conferem baixa permeabilidade de fármacos, reduzindo a eficácia de antibióticos convencionais. Além disso, o tratamento dessa infecção apresenta duração mínima de seis meses e a melhora precoce dos sintomas frequentemente leva à sua interrupção, favorecendo o surgimento de cepas resistentes aos fármacos administrados, tornando necessária a busca por novas alternativas terapêuticas. Nesse contexto, compostos de prata(I) têm despertado interesse devido às suas propriedades antimicrobianas e ao mecanismo de ação não específico do íon metálico, o que reduz a probabilidade de desenvolvimento de resistência. A coordenação da prata(I) com a sulfadiazina, um agente antimicrobiano amplamente conhecido, e com a trifenilfosfina, capaz de aumentar a lipofilicidade do complexo, representa uma estratégia promissora para a obtenção de compostos com potencial atividade biológica. Dessa forma, este trabalho teve como objetivo sintetizar e caracterizar novos complexos de prata(I) contendo sulfadiazina e trifenilfosfina, em diferentes proporções, 1:1:1 e 1:1:2, respectivamente. A caracterização foi realizada por meio de algumas análises instrumentais como análise elementar, análise térmica (TG/DTA), espectroscopia vibracional na região do infravermelho e espectroscopia de espalhamento Raman, espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^1H , ^{13}C e ^{31}P , além da correlação heteronuclear HMBC $\{^{15}\text{N}, ^1\text{H}\}$, e difração de raios X por monocristais. Os resultados obtidos permitiram confirmar a formação dos complexos, avaliar sua estabilidade térmica e elucidar suas estruturas. Além disso, pretende-se avaliar futuramente as propriedades biológicas desses compostos, especialmente quanto ao seu potencial como candidatos ao desenvolvimento de novos agentes antituberculose.

Palavras-chave: complexos de coordenação; DRX; ligantes fosfínicos; sulfadiazina; tuberculose.

ABSTRACT

Tuberculosis is an infectious disease caused by *Mycobacterium tuberculosis* and remains one of the major global public health problems. As a mycobacterium, its cell wall contains both hydrophilic and lipophilic layers, which confer low drug permeability and reduce the effectiveness of conventional antibiotics. Furthermore, the treatment of this infection has a minimum duration of six months, and the early improvement of symptoms often leads to its interruption, favoring the emergence of drug-resistant strains. This scenario highlights the need to search for new therapeutic alternatives. In this context, silver(I) compounds have attracted attention due to their antimicrobial properties and the non-specific mechanism of action of the metal ion, which reduces the likelihood of resistance development. The coordination of silver(I) with sulfadiazine, a widely known antimicrobial agent, and with triphenylphosphine, which is capable of increasing the lipophilicity of the complex, represents a promising strategy for obtaining compounds with potential biological activity. Thus, this study aimed to synthesize and characterize new silver(I) complexes containing sulfadiazine and triphenylphosphine in different ratios (1:1:1 and 1:1:2). Characterizations were performed by elemental analysis, thermal analysis (TG/DTA), vibrational spectroscopy in the infrared region and Raman spectroscopy, nuclear magnetic resonance spectroscopy (^1H , ^{13}C , and ^{31}P), as well as heteronuclear correlation HMBC $\{^{15}\text{N}, ^1\text{H}\}$, and single-crystal X-ray diffraction. The obtained results confirmed the formation of the complexes, allowed the evaluation of their thermal stability, and enabled the elucidation of their structures. Furthermore, future studies are intended to evaluate the biological properties of these compounds, particularly their potential as candidates for the development of new antituberculosis agents.

Keywords: coordination complexes; phosphine ligands; sulfadiazine; tuberculosis; XRD.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	– Estruturas químicas dos principais medicamentos antituberculose....	14
Figura 2	– Estrutura química da sulfadiazina de prata.....	17
Figura 3	– Estrutura química da trifenilfosfina	18
Figura 4	– Propostas estruturais dos complexos Ag-sulfadiazina contendo trifenilfosfina (PPh ₃) nas proporções 1:1:1 (a) e 1:1:2 (b).....	18
Figura 5	– Esquema de síntese da sulfadiazina de prata	22
Figura 6	– Esquema de síntese do complexo Ag-SD-(PPh ₃) ₂	23
Figura 7	– Esquema de síntese do complexo Ag-SD-PPh ₃	24
Figura 8	– Curvas de TG/DTA do complexo Ag-SD-(PPh ₃) ₂	28
Figura 9	– Espectros de FTIR da trifenilfosfina (PPh ₃), sulfadiazina (SD) e do complexo Ag-SD-(PPh ₃) ₂	30
Figura 10	– Espectros Raman da trifenilfosfina (PPh ₃), sulfadiazina (SD) e do complexo Ag-SD-(PPh ₃) ₂	30
Figura 11	– Espectros de RMN ¹ H para a) ligante SD e para b) complexo Ag-SD-(PPh ₃) ₂ (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 Hz).....	33
Figura 12	– Espectros de RMN ¹³ C para a) ligante SD e para b) complexo Ag-SD-(PPh ₃) ₂ (DMSO- <i>d</i> ₆ , 125 Hz).....	35
Figura 13	– Espectros de RMN ³¹ P{ ¹ H} para a) ligante PPh ₃ e para b) complexo Ag-SD-(PPh ₃) ₂ (DMSO- <i>d</i> ₆ , 202 Hz).....	36
Figura 14	– Mapa de correlação { ¹⁵ N, ¹ H} do complexo Ag-SD-(PPh ₃) ₂	37
Figura 15	– Representação da estrutura cristalina do complexo Ag-SD-(PPh ₃) ₂ , a) unidade assimétrica e b) empacotamento ao longo do eixo b	38
Figura 16	– Interações de hidrogênio na estrutura cristalina do complexo (a) e empacotamento cristalino ao longo do eixo c (b)	39
Figura 17	– Comparação entre o difratograma experimental de PXRD do complexo [Ag(PPh ₃)]NO ₃ (Preto) e o padrão calculado da estrutura cristalográfica CCDC 239582 (Vermelho).....	43
Figura 18	– Curvas de TG/DTA do complexo Ag-SD-PPh ₃	44
Figura 19	– Espectros de FTIR da trifenilfosfina (PPh ₃), sulfadiazina (SD) e do complexo Ag-SD-PPh ₃	46

Figura 20	– Espectros Raman da trifenilfosfina (PPh ₃), sulfadiazina (SD) e do complexo Ag-SD-PPh ₃	47
Figura 21	– Espectros de RMN ¹ H para a) ligante SD e para b) complexo Ag-SD-PPh ₃ (CDCl ₃ , 500 Hz)	49
Figura 22	– Espectros de RMN ¹³ C para a) ligante SD e para b) complexo Ag-SD-PPh ₃ (CDCl ₃ , 125 Hz)	49
Figura 23	– Espectros de RMN ³¹ P{ ¹ H} para a) ligante PPh ₃ e para b) complexo Ag-SD-PPh ₃ (CDCl ₃ , 202 Hz)	50
Figura 24	– Mapa de correlação HSQC ¹⁵ N- ¹ H do complexo Ag-SD-PPh ₃	51
Figura 25	– Espectro de FTIR do complexo Ag-SD-(PPh ₃) ₂	56
Figura 26	– Espectro Raman do complexo Ag-SD-(PPh ₃) ₂	56
Figura 27	– Espectro de RMN ¹ H para o complexo Ag-SD-(PPh ₃) ₂ (DMSO- <i>d</i> ₆ , 500 Hz)	57
Figura 28	– Espectro de RMN ¹³ C para o complexo Ag-SD-(PPh ₃) ₂ (DMSO- <i>d</i> ₆ , 125 Hz);	57
Figura 29	– Espectro de RMN ³¹ P{ ¹ H} para o complexo Ag-SD-(PPh ₃) ₂ (DMSO- <i>d</i> ₆ , 202 Hz)	58
Figura 30	– Espectro de FTIR do complexo Ag-SD-PPh ₃	58
Figura 31	– Espectro Raman do complexo Ag-SD-PPh ₃	59
Figura 32	– Espectro de RMN ¹ H para o complexo Ag-SD-PPh ₃ (CDCl ₃ , 500 Hz)	59
Figura 33	– Espectro de RMN ¹³ C para o complexo Ag-SD-PPh ₃ (CDCl ₃ , 125 Hz)	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	–	Análise elementar (CHN) do complexo proposto Ag-SD-(PPh ₃) ₂	27
Tabela 2	–	Atribuições das bandas de FTIR da trifenilfosfina (PPh ₃), sulfadiazina (SD) e do complexo Ag-SD-(PPh ₃) ₂ , com seus respectivos deslocamentos (Δ)	30
Tabela 3	–	Atribuições das bandas Raman da trifenilfosfina (PPh ₃), sulfadiazina (SD) e do complexo Ag-SD-(PPh ₃) ₂ , com seus respectivos deslocamentos (Δ)	32
Tabela 4	–	Deslocamentos químicos e atribuições para os sinais de RMN de ¹ H observadas no espectro do complexo Ag-SD-(PPh ₃) ₂ comparado com o ligante SD	34
Tabela 5	–	Deslocamentos químicos e atribuições para os sinais de RMN de ¹³ C observadas no espectro do complexo Ag-SD-(PPh ₃) ₂ comparado com o ligante SD	36
Tabela 6	–	Distâncias e ângulos das ligações de hidrogênio da água de hidratação e operadores de simetria dos aceptores	40
Tabela 7	–	Operações de simetria do complexo Ag-SD-(PPh ₃) ₂	40
Tabela 8	–	Distâncias de ligações selecionados do complexo Ag-SD-(PPh ₃) ₂	40
Tabela 9	–	Ângulos de ligações selecionados do complexo Ag-SD-(PPh ₃) ₂	41
Tabela 10	–	Principais dados cristalográficos do complexo [Ag(SD)(PPh ₃) ₂]·H ₂ O	41
Tabela 11	–	Análise elementar (CHN) do complexo proposto Ag-SD-PPh ₃	43
Tabela 12	–	Atribuições das bandas de FTIR da trifenilfosfina (PPh ₃), sulfadiazina (SD) e do complexo Ag-SD-PPh ₃ , com seus respectivos deslocamentos (Δ)	47
Tabela 13	–	Atribuições das bandas Raman da trifenilfosfina (PPh ₃), sulfadiazina (SD) e do complexo Ag-SD-PPh ₃ , com seus respectivos deslocamentos (Δ)	48

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACN	Acetonitrila
ATP	Adenosina Trifosfato
CCDC	Centro de Dados Cristalográficos de Cambridge
CHNS	Análise Elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre
Covid-19	Doença do coronavírus de 2019
d	Dupleto
dd	Duplo dupleto
DHPS	Diidropteroato sintase
DMSO-d ₆	Dimetilsulfóxido deuterado
DNA	Ácido desoxirribonucleico
DRX	Difração de Raios X
DTA	Análise Térmica Diferencial
F.M	Fórmula molecular
HIV	Vírus da Imunodeficiência Humana
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
IV	Infravermelho
J	Constante de acoplamento
m	Multiplete
MeOH	Metanol
M.M.	Massa molar
MTB	<i>Mycobacterium tuberculosis</i>
OMS	Organização Mundial da Saúde
P.F.	Ponto de Fusão
PABA	Ácido para-aminobenzóico
ppm	Partes por milhão
PXRD	Difração de Raios-X em Pó
q	Quarteto
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RSD	Desvio Padrão Relativo
s	Singleto

SD	Sulfadiazina
SSD	Sulfadiazina de Prata
SC-XRD	Difração de Raios X por monocristal
PPh ₃	Trifenilfosfina
T	Tripleto
TG	Termogravimetria
t.a.	Temperatura ambiente
TB	Tuberculose
TB-RR	Tuberculose Resistente à Rifampicina
TB-MDR	Tuberculose Multirresistente
u.a.	Unidade arbitrária

LISTA DE SÍMBOLOS

v	Estiramento
δ	Deformação angular
V_{as}	Estiramento assimétrico
V_s	Estiramento simétrico
Δ	Deslocamento
σ	Ligação sigma
π	Ligação pi
Z	Número de unidades da cela unitária
s	Desvio-padrão

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 TUBERCULOSE NO MUNDO.....	15
1.2 TRATAMENTO DA TUBERCULOSE	16
1.3 COMPLEXOS METÁLICOS COMO ESTRATÉGIA TERAPÊUTICA	17
1.4 O ÍON PRATA E SUAS APLICAÇÕES TERAPÊUTICAS	17
1.5 SULFONAMIDAS	18
1.6 TRIFENILFOSFINA COMO LIGANTE EM COMPLEXOS DE PRATA(I)	19
2 OBJETIVOS	21
2.1 OBJETIVO GERAL	21
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	22
3.1 REAGENTES	22
3.2 APARATOS INSTRUMENTAIS.....	22
3.2.1 Análise elementar.....	22
3.2.2 Análise térmica.....	22
3.2.3 Espectroscopia no infravermelho (IV).....	23
3.2.4 Espectroscopia Raman	23
3.2.5 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN).....	23
3.2.6 Difração de raios X por monocristal (SC-XRD)	23
3.2.7 Difração de raios X por policristais (PXRD).....	24
3.3 SÍNTESE DO COMPLEXO Ag-SD-(PPh ₃) ₂	24
3.4 SÍNTESE DO COMPLEXO Ag-SD-PPh ₃	25
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES	27
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS	28
4.2.1 Caracterização do complexo Ag-SD-(PPh ₃) ₂	29
4.2.1.1 Análise elementar.....	29

4.2.1.2 <i>Análise térmica</i>	29
4.2.1.3 <i>Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)</i>	31
4.2.1.4 <i>Espectroscopia vibracional de espalhamento Raman</i>	33
4.2.1.5 <i>Ressonância magnética nuclear (RMN)</i>	34
4.2.1.5.1 RMN de ^1H	35
4.2.1.5.2 RMN de ^{13}C	36
4.2.1.5.3 RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	38
4.2.1.5.4 Correlação HMBC $\{^{15}\text{N}, ^1\text{H}\}$	39
4.2.1.6 <i>Difração de Raios X (DRX)</i>	40
4.2.2 Caracterização do complexo Ag-SD-PPh ₃	44
4.2.2.1 <i>Análise elementar</i>	45
4.2.2.2 <i>Análise térmica</i>	46
4.2.2.3 <i>Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)</i>	47
4.2.2.4 <i>Espectroscopia vibracional de espalhamento Raman</i>	49
4.2.2.5 <i>Ressonância magnética nuclear (RMN)</i>	50
5 CONCLUSÃO	53
5.1 PERSPECTIVAS	54
REFERÊNCIAS	55
APÊNDICE I	58

1 INTRODUÇÃO

A tuberculose (TB) é uma doença infecciosa causada pela bactéria *Mycobacterium tuberculosis* (MTB), também conhecida como bacilo de Koch, identificada e isolada pelo cientista Robert Koch em 1882 (BARBERIS *et al.*, 2017). A infecção acomete predominantemente os pulmões, embora também possa atingir outros órgãos e sistemas do organismo. Sua transmissão ocorre principalmente por via aérea, a partir de indivíduos infectados que disseminam os bacilos por meio da tosse, da fala ou do espirro (BAI; AMEYAW, 2024).

1.1 TUBERCULOSE NO MUNDO

A tuberculose permanece entre as doenças infecciosas de maior impacto global, refletindo e agravando desigualdades sociais e econômicas que influenciam diretamente sua distribuição (BRASIL, 2026). Esse cenário é evidenciado por dados epidemiológicos recentes que indicam que, em 2024, aproximadamente 10,7 milhões de pessoas adoeceram por tuberculose em todo o mundo, resultando em cerca de 1,23 milhões de óbitos (BRASIL, 2026).

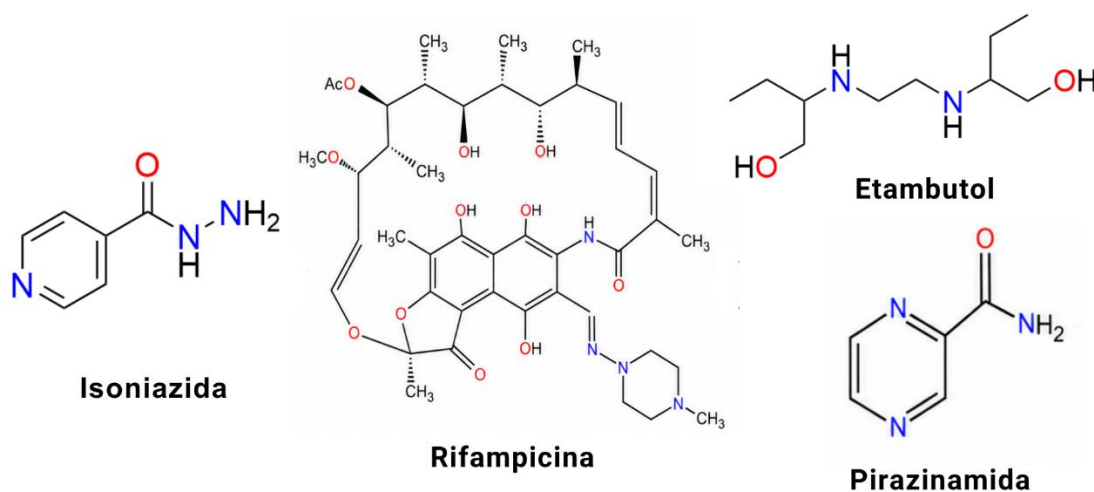
No Brasil, foram registrados 84.368 novos casos de tuberculose em 2025, correspondendo a um coeficiente de incidência de 39,5 casos por 100 mil habitantes. Em comparação com 2024, observou-se uma redução de 2,1% no número de novos casos, sugerindo uma possível reversão do aumento relacionado aos impactos indiretos da pandemia do COVID-19, devido a interrupções nos serviços de saúde, redução do diagnóstico oportuno e atraso no início do tratamento, fatores que contribuíram para o aumento da carga da tuberculose no período recente (BRASIL, 2026).

Além dos desafios relacionados ao diagnóstico e tratamento, a TB apresenta maior gravidade em populações vulneráveis, especialmente entre pessoas vivendo com HIV, uma vez que esses indivíduos apresentam risco significativamente maior de desenvolver tuberculose ativa em comparação à população geral. Essa associação está relacionada a maiores complicações clínicas e dificuldades na adesão terapêutica. Nesse contexto, o Brasil destaca-se como o único país das Américas incluído pela Organização Mundial da Saúde (OMS) entre os países prioritários para a carga de TB-HIV (BRASIL, 2026).

1.2 TRATAMENTO DA TUBERCULOSE

O tratamento da tuberculose no Brasil segue o esquema padronizado pelo Ministério da Saúde, com duração mínima de seis meses e dividido em duas fases. A fase intensiva, correspondente aos dois primeiros meses, consiste na associação de isoniazida, rifampicina, pirazinamida e etambutol (Figura 1). Já a fase de manutenção estende-se por mais quatro meses, com a administração apenas de isoniazida e rifampicina (BRASIL, 2019). Apesar de ser uma doença tratável, uma parcela significativa dos pacientes não completa o tratamento corretamente, principalmente em razão da longa duração. Além disso, a melhora clínica precoce e o desaparecimento dos sintomas logo nas primeiras semanas geram uma falsa sensação de cura, levando ao abandono do tratamento. Como consequência, observa-se o surgimento de cepas resistentes (TB-RR) e multirresistentes (TB-MDR) aos fármacos utilizados (WHO, 2024). A TB-RR caracteriza-se pela resistência à rifampicina, enquanto a TB-MDR ocorre quando a MTB já adquiriu resistência também aos fármacos de 2ª linha (WHO, 2024).

Figura 1 – Estruturas químicas dos principais medicamentos antituberculose.



Fonte: Elaborado pela autora (2026).

1.3 COMPLEXOS METÁLICOS COMO ESTRATÉGIA TERAPÊUTICA

A *Mycobacterium tuberculosis* é uma micobactéria, em que uma característica típica é a presença de uma parede celular complexa, formada por camadas hidrofílicas e lipofílicas. Essa estrutura confere baixa permeabilidade aos fármacos, reduzindo, consequentemente, a eficácia dos antibióticos convencionais (BRASIL, 2019).

A resistência da MTB aos fármacos atualmente disponíveis no mercado evidencia a necessidade do desenvolvimento de novos agentes terapêuticos eficazes contra a tuberculose, que apresentem menor potencial de resistência, menores efeitos adversos aos pacientes e maior eficácia em comparação aos medicamentos convencionais. Nesse contexto, o uso de íons metálicos destaca-se como uma estratégia promissora, uma vez que esses compostos não apresentam um mecanismo de ação biológica específico, o que pode dificultar o desenvolvimento de resistência pelas micobactérias (AMARAL *et al.*, 2024).

Contudo, a administração de sais metálicos livres pode resultar em elevada toxicidade ao sistema biológico humano. Dessa forma, uma estratégia amplamente empregada consiste na coordenação de íons metálicos a compostos orgânicos, com o objetivo de modular suas propriedades químicas e farmacológicas, reduzir a toxicidade do íon livre e, simultaneamente, manter ou potencializar sua atividade biológica (ROCHA *et al.*, 2011).

Dentro desse contexto, complexos de prata(I) têm demonstrado resultados promissores como agentes antimicrobianos, destacando-se por seu potencial biológico e sendo amplamente investigados no desenvolvimento de novos agentes terapêuticos (FIORI *et al.*, 2017).

1.4 O ÍON PRATA E SUAS APLICAÇÕES TERAPÊUTICAS

A prata e seus compostos apresentam um longo histórico de utilização como agentes antimicrobianos, sendo empregados na medicina desde os séculos XVIII no tratamento e prevenção de doenças infecciosas. Atualmente, a prata é amplamente reconhecida por suas propriedades antissépticas, antibacterianas, antitumorais e anti-inflamatórias (FIORI *et al.*, 2017).

Apesar do mecanismo de ação dos íons prata não estar completamente elucidado, acredita-se que sua atividade antimicrobiana esteja relacionada à interação com componentes celulares essenciais, promovendo alterações estruturais e metabólicas nos microrganismos (CLAUDEL; SCHWARTE; FROMM, 2020).

Dessa forma, a formação de complexos metálicos possibilita a combinação das propriedades antimicrobianas do íon prata com as características farmacológicas dos ligantes, podendo favorecer alterações na atividade biológica, estabilidade e seletividade dos compostos obtidos. Entre esses sistemas, destacam-se os complexos de prata com sulfonamidas, sendo a sulfadiazina de prata um dos exemplos mais expressivos devido à sua aplicação terapêutica na área médica.

1.5 SULFONAMIDAS

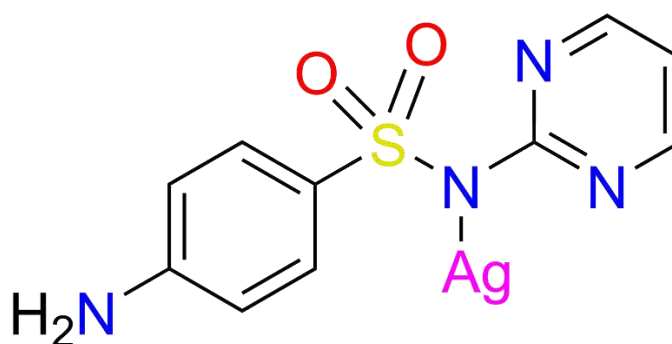
As sulfonamidas constituem uma família de moléculas orgânicas caracterizadas pela presença do grupo funcional sulfonamida (SO_2NH). Esses compostos têm sido amplamente estudados desde a descoberta da atividade antibacteriana do prontossil no início da década de 1930, um marco histórico para o desenvolvimento dos agentes antimicrobianos. Sua atividade antibacteriana está relacionada à inibição competitiva da enzima diidropteroato sintase (DHPS), por meio da competição com o ácido p-aminobenzoico (PABA), levando à interrupção da síntese de folato bacteriano, um metabólito essencial para o crescimento e a sobrevivência das bactérias (NUNES *et al.*, 2015).

Além de suas propriedades farmacológicas, as sulfonamidas têm sido amplamente investigadas como ligantes na síntese de complexos bioativos, devido à capacidade de seus grupos funcionais atuarem como espécies doadoras de elétrons por meio dos átomos de enxofre, nitrogênio e oxigênio. Essa característica permite a coordenação com diferentes íons metálicos, podendo resultar em complexos com atividade biológica potencialmente superior à dos compostos livres (AMARAL *et al.*, 2024).

Um dos complexos de prata com sulfonamida reconhecido na medicina é a sulfadiazina de prata (SSD, do inglês *silver sulfadiazine*) (Figura 2), um composto comercial amplamente empregado na prevenção de infecções associadas a queimaduras e lesões cutâneas, sendo geralmente administrado na forma de pomadas (AMARAL *et al.*, 2024).

A eficácia da SSD está relacionada à liberação lenta e contínua de íons prata (Ag^+) mantendo a atividade antimicrobiana prolongada. O principal mecanismo de ação envolve a interação dos íons com o DNA bacteriano, promovendo alterações estruturais que inibem a replicação e a transcrição genética. Além disso, a prata pode se ligar a componentes da membrana celular e a enzimas respiratórias, interferindo na produção de ATP e no metabolismo bacteriano. Esses efeitos combinados levam à morte celular microbiana e reduzem significativamente o risco de infecção, contribuindo também para um ambiente favorável ao processo de cicatrização (WALIA; PRASAD, 2022).

Figura 2 – Estrutura química da sulfadiazina de prata.



Fonte: Elaborado pela autora (2026).

Entretanto, a aplicação da SSD no tratamento da tuberculose ainda é limitada em razão de sua baixa solubilidade tanto em sistemas polares quanto apolares (NUNES *et al.*, 2015).

1.6 TRIFENILFOSFINA COMO LIGANTE EM COMPLEXOS DE PRATA(I)

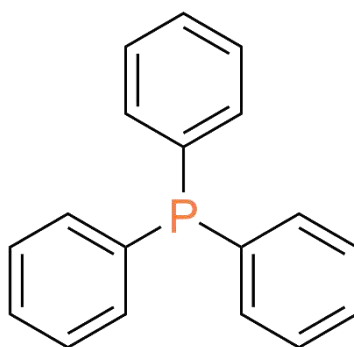
Uma estratégia promissora para a utilização da sulfadiazina de prata no tratamento da tuberculose consiste na incorporação da trifenilfosfina ao complexo. A trifenilfosfina (PPh_3) (Figura 3) é um ligante organofosforado amplamente empregado na química de coordenação devido à sua elevada capacidade doadora de elétrons e à sua natureza lipofílica.

A coordenação da PPh_3 ao íon prata(I) ocorre por meio do átomo de fósforo, formando ligações σ (sigma) com o metal a partir do par de elétrons livre presente no

fósforo, podendo também ocorrer retrodoação eletrônica (π -backbonding) em menor intensidade (THOMÉ, 2025).

Essas interações contribuem para a estabilização do complexo metálico e influenciam diretamente suas propriedades químicas e biológicas. Além disso, a presença da trifenilfosfina favorece a formação de complexos mais lipofílicos, aumentando a lipossolubilidade e potencializando a interação com membranas biológicas e ambientes hidrofóbicos. Essa característica pode facilitar a penetração celular e a interação com alvos intracelulares, contribuindo para o aumento da biodisponibilidade e da eficácia biológica frente à MTB (THOMÉ, 2025).

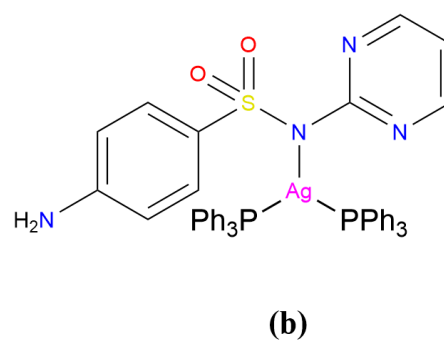
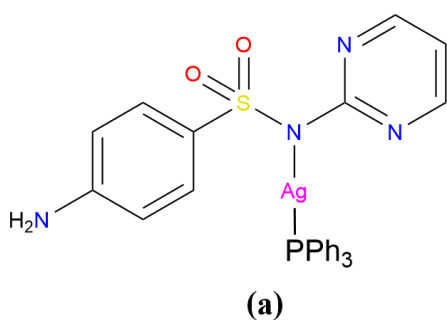
Figura 3 – Estrutura química da trifenilfosfina.



Fonte: Elaborado pela autora (2026).

Neste projeto, propõe-se a síntese de dois novos compostos obtidos a partir da coordenação da trifenilfosfina à sulfadiazina de prata, nas proporções 1:1:1 e 1:1:2, respectivamente, Ag:sulfadiazina:PPh₃. A Figura 4 apresenta as propostas estruturais dos complexos.

Figura 4 – Propostas estruturais dos complexos Ag-sulfadiazina contendo trifenilfosfina (PPh₃) nas proporções 1:1:1 (a) e 1:1:2 (b).



Fonte: Elaborado pela autora (2026).

2 OBJETIVOS

Os objetivos estão descritos em objetivo geral e objetivos específicos.

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar e caracterizar dois complexos de prata(I) com a sulfadiazina e trifenilfosfina em diferentes proporções molares (1:1:1 e 1:1:2, respectivamente, Ag:sulfadiazina:PPh₃).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Sintetizar os complexos Ag-Sulfadiazina com PPh₃ nas proporções 1:1:1 e 1:1:2;
- b) Caracterizar os complexos obtidos por meio de técnicas instrumentais como análise elementar, análise térmica, espectroscopia no infravermelho (IV), espectroscopia Raman, espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹H, ¹³C e de ³¹P{¹H}, além de correlação heteronuclear HMBC {¹⁵N, ¹H}, e difração de raios X por monocristal (SC-XRD).

3 PARTE EXPERIMENTAL

Na parte experimental estão descritos os reagentes utilizados, os aparatos instrumentais empregados e os procedimentos de síntese dos complexos obtidos.

3.1 REAGENTES

Todos os reagentes químicos utilizados foram de grau analítico e empregados sem purificação prévia.

Os solventes utilizados foram álcool metílico (Synth), acetonitrila (Êxodo Científica), clorofórmio-d (CDCl_3) (Sigma-Aldrich) e dimetilsulfóxido-d6 (DMSO-d6) (Sigma-Aldrich). Os reagentes empregados na síntese dos complexos foram nitrato de prata (AgNO_3) (CAS: 7761-88-8), sulfadiazina ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$) (CAS: 68-35-9) e hidróxido de potássio (KOH) (CAS: 1310-58-3), adquiridos da Sigma-Aldrich, além de trifenilfosfina (PPh_3) (CAS: 603-35-0), adquirida da Dinâmica Química.

3.2 APARATOS INSTRUMENTAIS

Os aparatos instrumentais empregados na caracterização dos complexos pertencem ao Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF) e à Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

3.2.1 Análise elementar

As análises elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio, foram realizadas utilizando o equipamento CHNS/O 2400, *Perkin-Elmer*, do Instituto de Química da UNICAMP.

3.2.2 Análise térmica

As análises térmicas por Análise Térmica Diferencial (DTA) foram realizadas utilizando o equipamento DTG-60 (Shimadzu), pertencente à Central Analítica do

Departamento de Química da UFJF. As medidas foram conduzidas em atmosfera de ar, com fluxo de gás de 50 mL min⁻¹ e aquecimento até 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

3.2.3 Espectroscopia no infravermelho (IV)

Os espectros na região do Infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro *Bruker FT-IR* equipado com módulo ATR de diamante, do Departamento de Química da UFJF. As medidas foram realizadas com resolução de 4 cm⁻¹, no intervalo espectral de 4000 a 400 cm⁻¹, utilizando 256 varreduras (*scans*) para cada análise.

3.2.4 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos em um espectrômetro *Bruker RFS 100 FT-Raman*, pertencente ao departamento de Química da UFJF. A radiação excitante utilizada foi $\lambda_0 = 1064$ nm a partir de um laser Nd:YAG. As análises foram realizadas no intervalo espectral entre 4000 a 50 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹, utilizando como parâmetro de medida de 256 varreduras (*scans*) e potência de 10 mW.

3.2.5 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

Os espectros de RMN de ¹H, ¹³C, ³¹P{¹H} e correlação HMBC {¹⁵N, ¹H} em solução foram obtidos utilizando um espectrômetro Bruker Avance III 500 MHz, da UNICAMP, em que o solvente utilizado foi DMSO-d₆ para o complexo Ag-SD-(PPh₃)₂ e CDCl₃ para o complexo Ag-SD-PPh₃. Os deslocamentos químicos foram expressos em parte por milhão (ppm) relativos ao tetrametilsilano (¹H e ¹³C), ácido fosfórico (³¹P) e amônia (¹⁵N).

3.2.6 Difração de raios X por monocristal (SC-XRD)

Os dados de difração de raios X de monocristal foram coletados em um difratômetro APEX II DUO (Bruker), equipado com goniômetro κ de quatro círculos

(chassi modelo D8) e detector de área CCD APEX II, instalado na UNICAMP. A radiação utilizada foi proveniente de um tubo selado de molibdênio ($\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$), a coleta de dados foi realizada por meio de varreduras do tipo φ e ω , em temperatura ambiente (296 K).

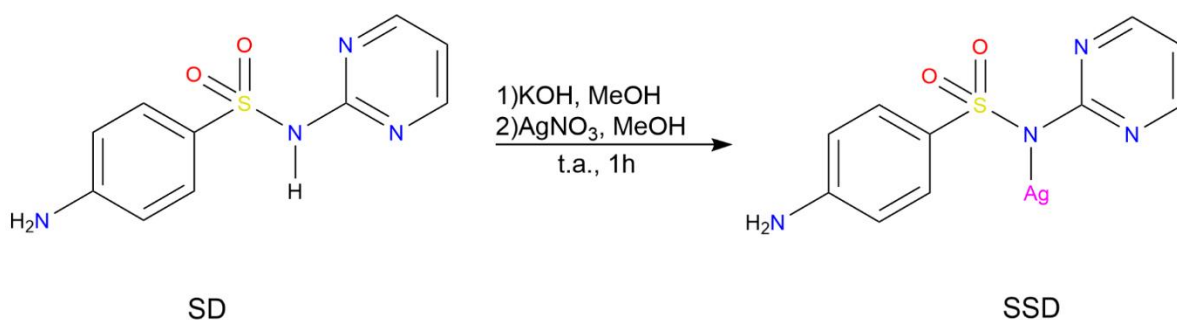
3.2.7 Difração de raios X por policristais (PXRD)

Os difratogramas de raios X por policristais foram obtidos utilizando um difratômetro Bruker AXS D8 Da Vinci, pertencente ao Departamento de Química da UFJF. As análises foram realizadas empregando radiação proveniente de um tubo de cobre, com filtro de níquel (Ni), e detector linear do tipo LynxEye (Position Sensitive Detector, PSD). Os dados foram coletados em temperatura ambiente, em uma faixa de 2θ para a caracterização estrutural das amostras policristalinas.

3.3 SÍNTESE DO COMPLEXO $\text{Ag-SD-(PPh}_3)_2$

Primeiramente foi sintetizado a SSD, em que 0,5 mmol de sulfadiazina foi suspensa em 20 mL de MeOH, em seguida foi adicionado uma solução de KOH (0,5 mmol em 10 mL de metanol) para promover sua completa solubilização. Por fim, foi adicionado lentamente uma solução contendo o nitrato de prata (0,5 mmol em 10 mL de metanol), formando um precipitado branco, correspondente a SSD. A solução foi filtrada e o sólido reservado. O esquema de síntese está representado na Figura 5.

Figura 5 – Esquema de síntese da sulfadiazina de prata.

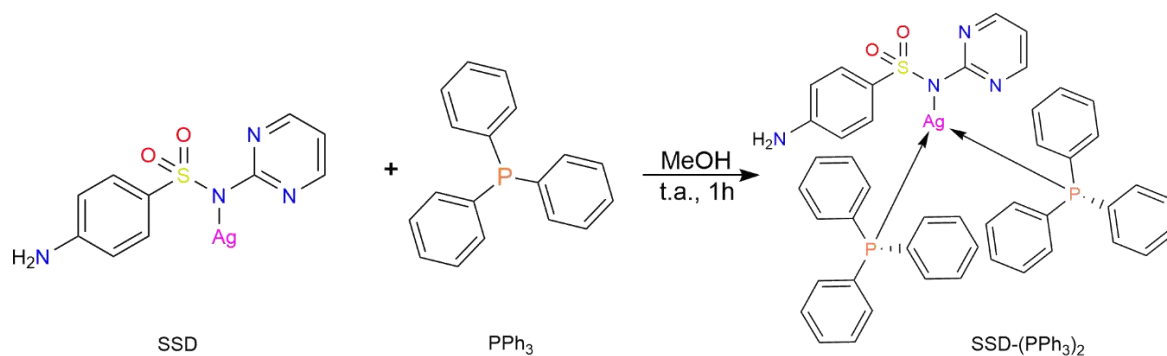


Fonte: Elaborado pela autora (2026).

Para a obtenção do complexo $\text{Ag-SD-(PPh}_3)_2$ (1:1:2), a SSD previamente preparada foi suspensa em 20 mL de MeOH. Em um béquer separado, a trifenilfosfina (PPh_3) foi solubilizada em MeOH (1,0 mmol em aproximadamente 30 mL), sob agitação até completa solubilização.

A solução metanólica contendo a PPh_3 foi adicionada, lentamente, à suspensão de SSD, sob agitação constante. A mistura resultante foi mantida sob agitação e aquecimento controlado a 40 °C, por um período de 1 hora, sendo todo o processo realizado ao abrigo da luz, a fim de evitar possíveis reações de fotodegradação envolvendo a prata. Ao final do tempo de reação, a solução obtida foi filtrada para a remoção de qualquer material sólido remanescente não reagido. O esquema de síntese está representado na Figura 6.

Figura 6 – Esquema de síntese do complexo $\text{Ag-SD-(PPh}_3)_2$.



Fonte: Elaborado pela autora (2026).

3.4 SÍNTESE DO COMPLEXO Ag-SD-PPh_3

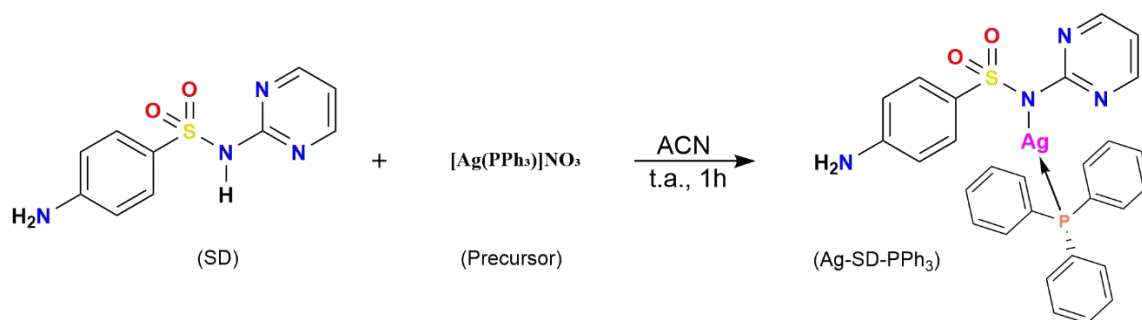
Para a obtenção do complexo Ag-SD-PPh_3 (1:1:1), primeiramente foi sintetizado o precursor $[\text{Ag(PPh}_3)]\text{NO}_3$. Para isso, 0,5 mmol de nitrato de prata foram solubilizados em aproximadamente 10 mL de acetonitrila. Em um béquer separado, a trifenilfosfina (PPh_3) (0,5 mmol) foi dissolvida em cerca de 10 mL de acetonitrila e adicionada à solução de prata sob agitação constante. A mistura resultante foi mantida sob agitação, a temperatura ambiente, por 1 hora, sendo todo o procedimento realizado ao abrigo da luz, a fim de evitar possíveis reações de fotodegradação envolvendo a prata. Ao final da reação, o sólido formado foi separado por filtração simples e reservado.

Em seguida, uma quantidade equimolar de sulfadiazina em relação ao precursor obtido foi suspensa em aproximadamente 20 mL de acetonitrila. À suspensão foi adicionada uma solução de KOH (0,5 mmol), promovendo a completa solubilização da sulfadiazina.

Posteriormente, o precursor $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)]\text{NO}_3$ foi solubilizado em aproximadamente 10 mL de acetonitrila. Na solução obtida foi adicionada lentamente a solução alcalina de sulfadiazina, sob agitação constante. A mistura reacional foi mantida sob agitação por aproximadamente 1 hora, ao abrigo da luz. Ao final do tempo de reação, o sólido formado foi separado por filtração simples e seco ao abrigo da luz, à temperatura ambiente.

O esquema de síntese está representado na Figura 7.

Figura 7 – Esquema de síntese do complexo Ag-SD-PPh₃.



Fonte: Elaborado pela autora (2026).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho são apresentados a seguir.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES

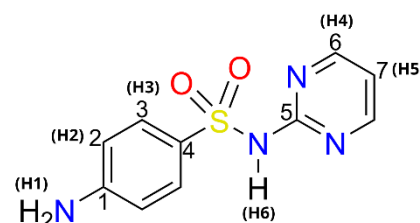
As atribuições dos sinais observados nos espectros de IV e RMN dos ligantes foram realizados de acordo com a literatura (AMARAL *et al.*, 2024; NAKAMOTO, 2009; ROCHA, 2013; THOMÉ, 2025).

Sulfadiazina

Fórmula molecular: $C_{10}H_{10}N_4O_2S$;

Massa molar: 250.27 g mol⁻¹;

Característica física: Sólido branco;



IV (cm⁻¹): 3421 ($\nu_{as}NH_2$); 3352 (ν_sNH_2); 3256 (νNH); 1651 (δNH_2); 1575 ($\nu C=C$); 1325 ($\nu_{as}SO_2$); 1151 (ν_sSO_2);

Raman (cm⁻¹): 1600 ($\nu C=C$); 1336 ($\nu_{as}SO_2$); 1148 (ν_sSO_2); 1261 ($\nu C-N$); 997 ($\nu S-N$);

RMN de ¹H (500 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm), J (Hz): 11.24 (s, 6H); 8.45 (d, J = 4.8 Hz, 4H); 7.60 (d, J = 8.7 Hz, 2H); 6.97 (t, J = 4.8 Hz, 5H); 6.60 - 6.52 (m, 3H); 5.97 (s, 1H);

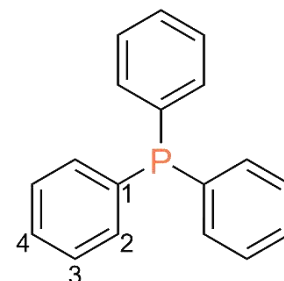
RMN de ¹³C (125 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 158.69 (C5); 157.72 (C6); 153.49 (C1); 130.28 (C3); 125.46 (C4); 115.98 (C7); 112.65 (C2).

Trifenilfosfina

Fórmula molecular: (C₆H₅)₃P;

Massa molar: 262,29 g mol⁻¹;

Característica física: Sólido branco;



IV (cm⁻¹): 1582 ($\nu C=C$); 1090 ($\nu P-C$);

Raman (cm⁻¹): 1584 ($\nu C=C$); 1094 ($\nu P-C$);

RMN de ¹H (500 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm), J (Hz): 7.66 – 7.60 (m, 1H); 7.56 (td, J = 7.8, 3.0 Hz, 1H); 7.40 (dd, J = 4.0, 2.6 Hz, 3H); 7.24 (ddd, J = 9.4, 6.7, 3.6 Hz, 2H);

RMN de ¹³C (125 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 137.14 (s, C1); 133.71 (d, J = 19.5 Hz, C2); 131.95 (d, J = 9.8 Hz, C3); 129.30 (dd, J = 21.0, 14.1 Hz, C4);

RMN de ³¹P{¹H} (202 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 6.76.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS

As atribuições dos sinais observados nos espectros de IV e RMN dos complexos estão descritas a seguir.

Ag-SD-(PPh₃)₂

Fórmula molecular: C₄₆H₃₉AgN₄O₂P₂S;

Massa molar: 881.72 g mol⁻¹;

Característica física: sólido branco;

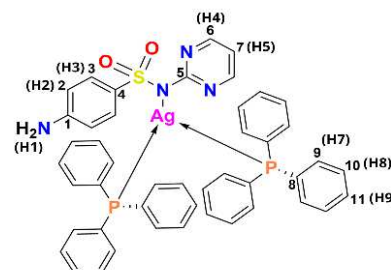
IV (cm⁻¹): 3469 (ν_{as}NH₂); 3344 (ν_sNH₂); 1623 (δNH₂); 1593(νC=C); 1305 (ν_{as}SO₂); 1130 (ν_sSO₂); 1090 (νP-C);

Raman (cm⁻¹): 1600(νC=C); 1361 (ν_{as}SO₂); 1275 (νC-N); 1020 (νP-C); 1010 (νS-N);

RMN de ¹H (500 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm), J (Hz): 8.16 (d, J = 4.8 Hz, 4H), 7.46 (m, 9H), 7.36 (m, 3H; 7H; 8H), 6.47 (t, J = 4.8 Hz, 5H), 6.32 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 5.44 (s, 1H);

RMN de ¹³C (125 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 163.19 (C5); 158.06 (C6); 150.98 (C1); 133.91 (d, J = 17.0 Hz, C8); 132.64 (d, J = 24.5 Hz, C9); 130.88 (C3); 129.47 (d, J = 9.5 Hz, C10; C11); 129.15 (C4); 112.28(C2); 110.86 (C7);

RMN de ³¹P{¹H} (202 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 7.86.



Ag-SD-PPh₃

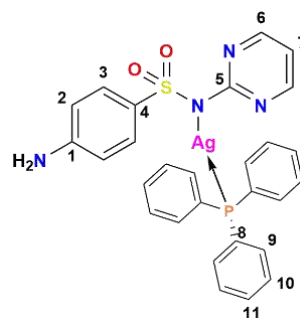
Fórmula molecular: C₂₈H₂₄AgN₄O₂PS;

Massa molar: 619,46 g mol⁻¹;

Característica física: sólido branco;

IV (cm⁻¹): 3386 (ν_{as}NH₂); 3341 (ν_sNH₂); 1628 (δNH₂); 1581(νC=C); 1290 (ν_{as}SO₂); 1138 (ν_sSO₂); 1079 (νP-C);

Raman (cm⁻¹): 1340 (ν_{as}SO₂); 1262 (νC-N); 1098 (νP-C);



4.2.1 Caracterização do complexo Ag-SD-(PPh₃)₂

A caracterização do complexo Ag-SD-(PPh₃)₂ está descrita a seguir.

4.2.1.1 Análise elementar

A composição elementar do complexo foi avaliada por análise CHN, e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 1, em que os valores experimentais são expressos como média $\pm$ desvio padrão de três determinações independentes ($n = 3$).

Tabela 1 – Análise elementar (CHN) do complexo proposto Ag-SD-(PPh₃)₂.

Elemento	% calculado	% Experimental (média $\pm$ s, n=3)	Δ (%)
C	61,40	60,50 $\pm$ 0,13	-0,90
H	4,37	3,75 $\pm$ 0,21	-0,62
N	6,22	6,02 $\pm$ 0,11	-0,20

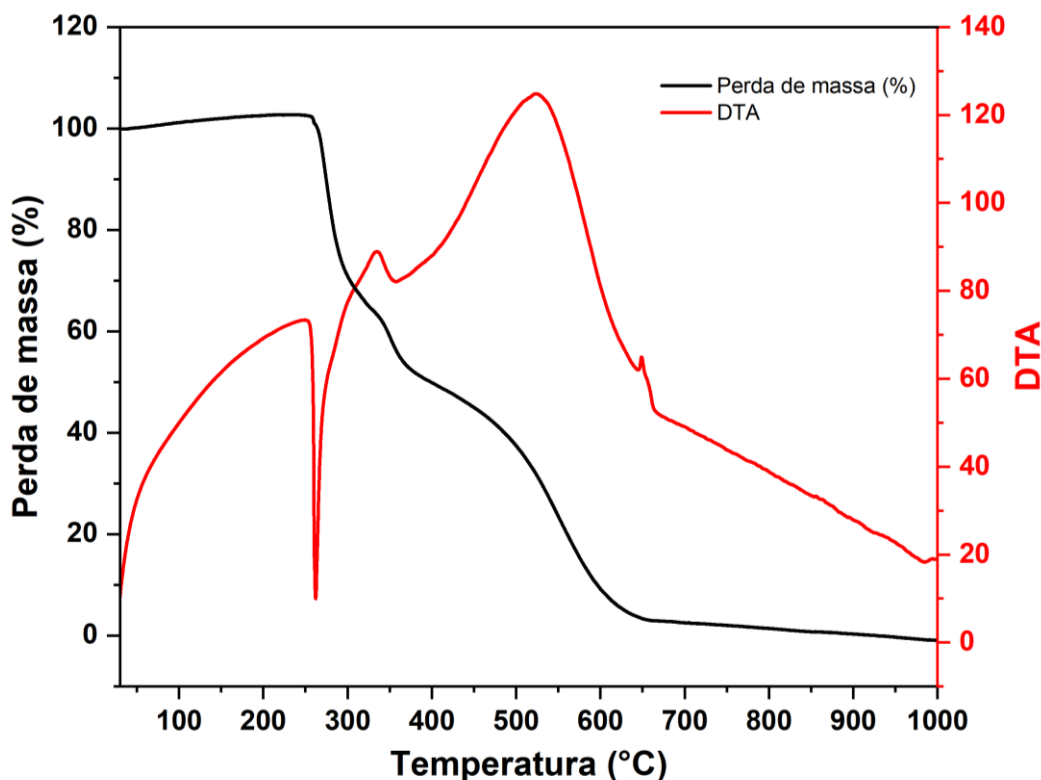
Fonte: Elaborado pela autora (2026).

A concordância entre os valores experimentais e teóricos, especialmente para o nitrogênio, fornece evidências consistentes da formação do complexo proposto, embora pequenas discrepâncias possam ser atribuídas a fatores experimentais ou à presença de espécies (solventes) residuais.

4.2.1.2 Análise térmica

As curvas de TG e DTA do complexo Ag-SD-(PPh₃)₂, ilustrada na Figura 8, demonstram que o composto apresenta estabilidade térmica até aproximadamente 260 °C, uma vez que não são observadas perdas significativas de massa nessa faixa de temperatura. No entanto, a curva de DTA evidencia um evento endotérmico bem definido próximo a 270 °C, que pode ser atribuído a um processo de fusão ou a uma reorganização estrutural no estado sólido, precedendo sua decomposição térmica.

Figura 8 – Curvas de TG/DTA do complexo Ag-SD-(PPh₃)₂.



Fonte: Elaborado pela autora (2026).

A partir de temperaturas superiores a 280 °C, inicia-se a decomposição térmica do complexo, caracterizada por uma acentuada perda de massa até cerca de 320 °C, associada à quebra das interações metal-ligante e à degradação dos ligantes orgânicos. Esse processo é acompanhado por um evento térmico intenso na curva de DTA.

Entre aproximadamente 320 e 600 °C, observa-se uma perda de massa contínua, acompanhada por um pico exotérmico intenso na curva de DTA, indicando a decomposição progressiva dos fragmentos orgânicos remanescentes e possível oxidação de resíduos carbonáceos. Em aproximadamente 650°C tem-se cerca de 12% de massa residual. Esse percentual corresponde à formação de prata metálica (Ag⁰).

4.2.1.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)

Os espectros de infravermelho (IV) do complexo Ag-SD-(PPh₃)₂ foram comparados com os dos ligantes livres, trifenilfosfina (PPh₃) e sulfadiazina (SD).

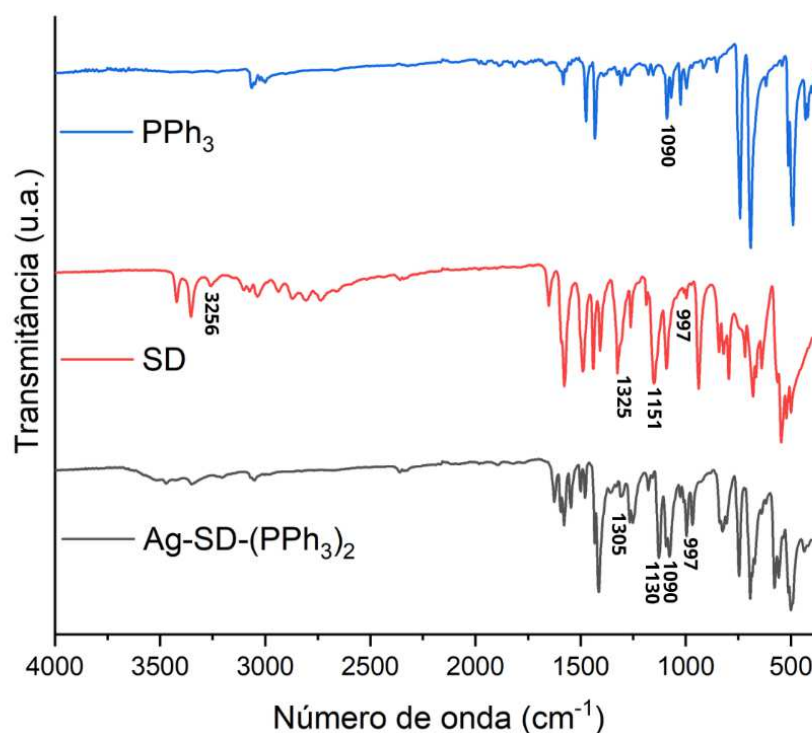
As análises de FTIR evidenciam alterações significativas após a formação do complexo, indicando a ocorrência de coordenação entre a sulfadiazina, a trifenilfosfina e o íon prata. Os espectros estão apresentados na Figura 9.

No espectro da PPh₃, observam-se bandas características associadas às vibrações dos anéis aromáticos, com destaque para a banda em 1090 cm⁻¹, atribuída ao estiramento $\nu(\text{C-P})$ (ROCHA, 2013). Essa banda também é observada no espectro do complexo, apresentando variações na intensidade, indicando que o ligante fosfina está coordenado ao centro metálico.

No espectro da sulfadiazina livre destacam-se as vibrações de estiramento N-H na região de ~3500-3300 cm⁻¹, bem como as bandas intensas do grupo SO₂, com estiramentos assimétrico e simétrico observados em ~1325 e ~1150 cm⁻¹, respectivamente, além da banda de $\nu(\text{N-H})$ do grupo sulfonamida em ~3256 cm⁻¹ (AMARAL *et al.*, 2024; NAKAMOTO, 2009). Após a complexação, essas bandas sofrem deslocamentos e alterações de intensidade, especialmente na região de 1400 - 1100 cm⁻¹, indicando a participação do grupo sulfonamida na coordenação ao centro metálico.

A banda em ~997 cm⁻¹, atribuída ao estiramento $\nu(\text{S-N})$, mantém-se no espectro do complexo, sugerindo a preservação dessa ligação no processo de coordenação. Além disso, observa-se o desaparecimento da banda $\nu(\text{N-H})$ do grupo sulfonamida, sugerindo a desprotonação desse grupo e a coordenação do nitrogênio ao íon prata.

Figura 9 – Espectros de FTIR da trifenilfosfina (PPh_3), sulfadiazina (SD) e do complexo $\text{Ag-SD-(PPh}_3)_2$.



Fonte: Elaborado pela autora (2026).

Em conjunto, as alterações espectrais observadas, como deslocamentos e variações de intensidade das bandas, indicam a coordenação do íon prata aos ligantes e a formação do complexo proposto. Essas atribuições e os respectivos deslocamentos estão representados na Tabela 2.

Tabela 2 - Atribuições das bandas de FTIR da trifenilfosfina (PPh_3), sulfadiazina (SD) e do complexo $\text{AgSD(PPh}_3)_2$, com seus respectivos deslocamentos (Δ).

Compostos	Atribuições (cm^{-1})						
	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{NH})$	$\delta(\text{NH}_2)$	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$	$\nu(\text{P-C})$
PPh_3	-	-	-	-	-	-	1090
SD	3421	3352	3256	1651	1325	1151	-
$\text{Ag-SD-(PPh}_3)_2$	3469	3344	-	1623	1305	1130	1090
Δ	48	-8	-	-28	-20	-21	0

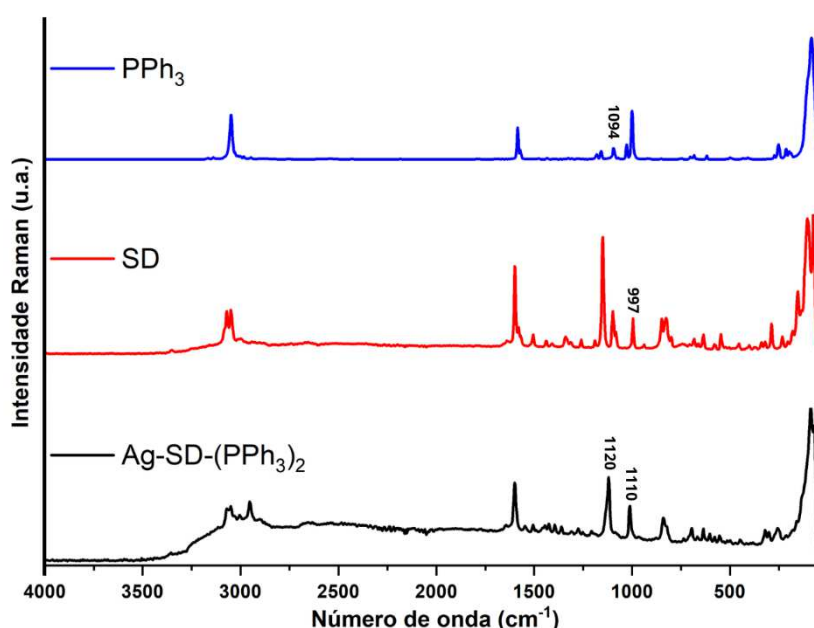
Fonte: Elaborado pela autora (2026).

4.2.1.4 Espectroscopia vibracional de espalhamento Raman

Os espectros Raman do complexo $\text{Ag-SD-(PPh}_3)_2$ foram comparados com os dos ligantes livres, trifenilfosfina (PPh_3) e sulfadiazina (SD).

As análises evidenciam alterações significativas após a formação do complexo, indicando a ocorrência de coordenação entre a sulfadiazina, a trifenilfosfina e o íon prata. Os espectros estão apresentados na Figura 10.

Figura 10 – Espectros Raman da trifenilfosfina (PPh_3), sulfadiazina (SD) e do complexo $\text{Ag-SD-(PPh}_3)_2$.



Fonte: Elaborado pela autora (2026).

No espectro da PPh_3 , observam-se bandas características associadas às vibrações dos anéis aromáticos, com destaque para a banda em 1094 cm^{-1} , atribuída ao estiramento $\nu(\text{C-P})$ (ROCHA, 2013). No complexo, essa banda é deslocada para aproximadamente 1120 cm^{-1} , sugerindo a coordenação do ligante fosfina ao centro metálico de prata.

Para a sulfadiazina livre, destacam-se as bandas associadas ao grupo sulfonamida (SO_2), com estiramentos assimétrico e simétrico observados em aproximadamente 1336 e 1148 cm^{-1} , respectivamente (AMARAL *et al.*, 2024). Após a complexação, essas bandas sofrem deslocamentos e alterações de intensidade, em que é possível observar a banda do estiramento assimétrico do grupo em 1360 cm^{-1} .

A banda em $\sim 997\text{ cm}^{-1}$, atribuída ao estiramento $\nu(\text{S-N})$, é observada no complexo com deslocamento para $\sim 1010\text{ cm}^{-1}$, e a banda atribuída ao estiramento $\nu(\text{C-N})$, localizada em 1261 cm^{-1} na sulfadiazina livre, desloca-se para 1275 cm^{-1} após a complexação. Esses deslocamentos, mostrados na Tabela 3, indicam modificações no ambiente eletrônico dessas ligações em decorrência da coordenação ao centro metálico.

Tabela 3 - Atribuições das bandas Raman da trifenilfosfina (PPh_3), sulfadiazina (SD) e do complexo $\text{Ag-SD-(PPh}_3)_2$, com seus respectivos deslocamentos (Δ).

Compostos	Atribuições (cm^{-1})				
	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{S-N})$	$\nu(\text{P-C})$
PPh_3	-	-	-	-	1094
SD	1336	1148	1261	997	-
$\text{Ag-SD-(PPh}_3)_2$	1361	-	1275	1010	1120
Δ	25	-	14	13	26

Fonte: Elaborado pela autora (2026).

Na região de baixa frequência do espectro Raman (geralmente abaixo de 400 cm^{-1}), observa-se o surgimento de novas bandas, ausentes nos espectros dos ligantes livres, atribuídas a vibrações envolvendo o centro metálico. Em particular, alterações na região de aproximadamente $200\text{-}250\text{ cm}^{-1}$ podem estar associadas ao estiramento $\nu(\text{Ag-N})$, sugerindo a coordenação de ligantes contendo nitrogênio ao íon prata. Da mesma forma, mudanças observadas em faixas ainda mais baixas, tipicamente entre $120\text{-}180\text{ cm}^{-1}$, são consistentes com a formação da ligação $\nu(\text{Ag-P})$, indicando a coordenação da trifenilfosfina ao centro metálico (DAVIDOVICS *et al.*, 1989; D'OLIVEIRA *et al.*, 2025; NAKAMOTO, 2009).

4.2.1.5 Ressonância magnética nuclear (RMN)

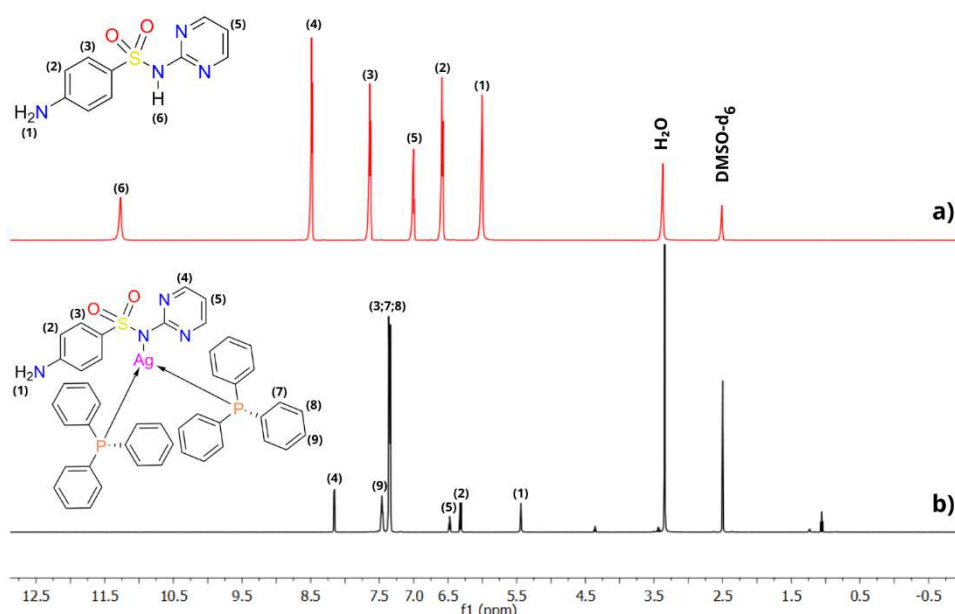
Os espectros de ^1H , ^{13}C , ^{31}P e a correlação HMBC $\{^{15}\text{N}, ^1\text{H}\}$ para o complexo $\text{Ag-SD-(PPh}_3)_2$ foram obtidos e analisados em comparação com os dos ligantes livres.

4.2.1.5.1 RMN de ^1H

O espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{Ag-SD-(PPh}_3)_2$ foi interpretado por comparação com o espectro do ligante livre sulfadiazina (SD), apresentado na Figura 11.

Em comparação ao ligante livre, o espectro do complexo apresenta alterações significativas nos deslocamentos químicos e no padrão dos sinais, evidenciando a coordenação da sulfadiazina ao centro metálico de prata.

Figura 11 – Espectros de RMN ^1H para a) ligante SD e para b) complexo $\text{Ag-SD-(PPh}_3)_2$ ($\text{DMSO-}d_6$, 500 Hz).



Fonte: Elaborado pela autora (2026).

No espectro de RMN da sulfadiazina livre, é observado um sinal em aproximadamente δ 11,2 ppm, atribuído ao próton do grupo sulfonamida (H6). O desaparecimento desse sinal no espectro do complexo evidencia a desprotonação da sulfonamida durante a complexação e sugerindo sua participação direta na coordenação ao íon Ag^+ .

A região aromática, situada entre aproximadamente 7,0 e 8,5 ppm, é dominada por sinais intensos correspondentes aos anéis fenil da trifenilfosfina (PPh_3), que se sobrepõem parcialmente aos sinais aromáticos da sulfadiazina.

O sinal correspondente ao grupo amino (NH_2), localizado na região de ~ 6 ppm, apresenta-se ligeiramente deslocado no complexo, sugerindo a influência de interações eletrônicas e estruturais.

O sinal intenso observado em aproximadamente 3,3 ppm nos espectros foi atribuído à presença de água (H_2O) em $\text{DMSO-}d_6$, solvente utilizado nas medições.

Os valores dos deslocamentos químicos (δ , em ppm) do complexo para o ligante estão representados na Tabela 4.

Tabela 4 - Deslocamentos químicos e atribuições para os sinais de RMN de ^1H observadas no espectro do complexo $\text{AgSD}(\text{PPh}_3)_2$ comparado com o ligante SD.

Composto	Atribuições (ppm)								
	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8	H9
SD	5,97	7,60	6,56	8,45	6,97	11,24	-	-	-
Ag-SD-(PPh₃)₂	5,44	6,32	7,36	8,16	6,47	-	7,36	7,36	7,46
$\Delta\delta$ (ppm)	-0,53	-1,28	0,80	-0,29	-0,50	-	-	-	-

Fonte: Elaborado pela autora (2026).

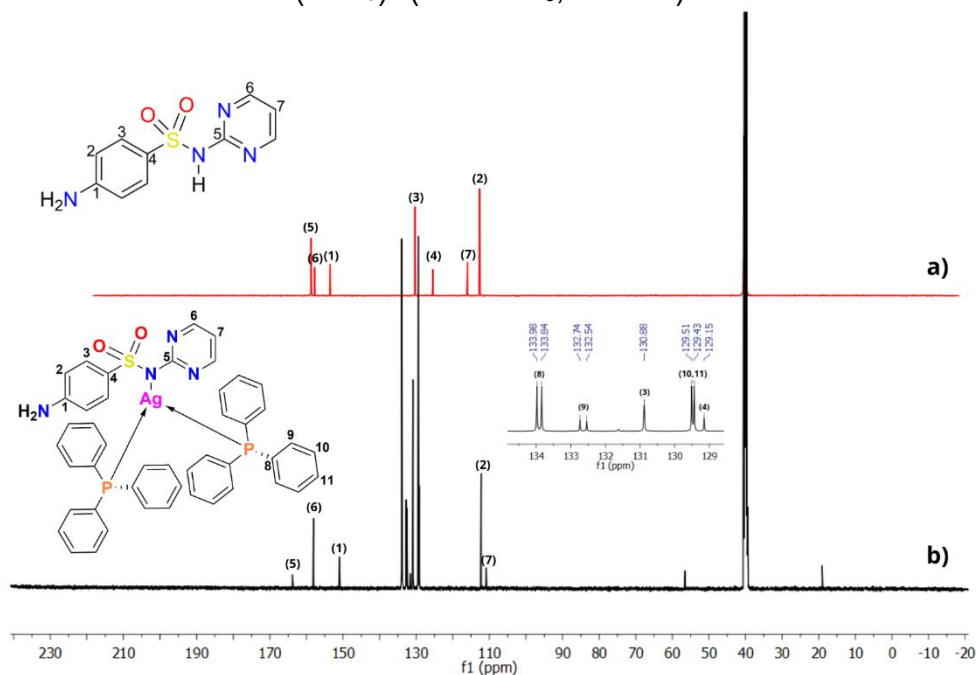
Dessa forma, a análise comparativa dos espectros permite concluir que a coordenação da sulfadiazina ao centro metálico ocorre mediante desprotonação do grupo N-H. Essa evidência é demonstrada principalmente pela ausência desse sinal do hidrogênio no espectro do complexo, o qual está presente no ligante livre. Além disso, as alterações observadas nos ambientes eletrônicos dos demais prótons, juntamente com a presença dos sinais característicos da trifenilfosfina, corroboram a formação do complexo.

4.2.1.5.2 RMN de ^{13}C

A comparação entre os espectros da sulfadiazina livre e do complexo $\text{Ag-SD-(PPh}_3)_2$, apresentados na Figura 12, revela alterações significativas nos deslocamentos químicos dos carbonos do ligante após a complexação. Essas variações refletem as mudanças na distribuição eletrônica da molécula decorrentes

da coordenação ao íon Ag(I) , evidenciando a interação do ligante com o centro metálico.

Figura 12 – Espectros de RMN ^{13}C para a) ligante SD e para b) complexo Ag-SD- $(\text{PPh}_3)_2$ ($\text{DMSO-}d_6$, 125 Hz)



Fonte: Elaborado pela autora (2026).

A presença da PPh_3 no sistema é confirmada pela análise da região expandida entre 128 e 134 ppm, na qual são observados os sinais correspondentes aos carbonos aromáticos dos anéis fenil. Um aspecto importante dessa região é a presença de dupletos, resultantes do acoplamento spin-spin entre os núcleos de ^{13}C e ^{31}P , evidenciando que a fosfina se encontra coordenada ao centro metálico de prata. Além disso, a equivalência observada nos sinais das duas moléculas de PPh_3 sugere que o complexo apresenta uma estrutura simétrica.

Os valores dos deslocamentos químicos (δ , em ppm) encontrados estão representados na Tabela 5.

Tabela 5 - Deslocamentos químicos e atribuições para os sinais de RMN de ^{13}C observadas no espectro do complexo $\text{AgSD}(\text{PPh}_3)_2$ comparado com o ligante SD.

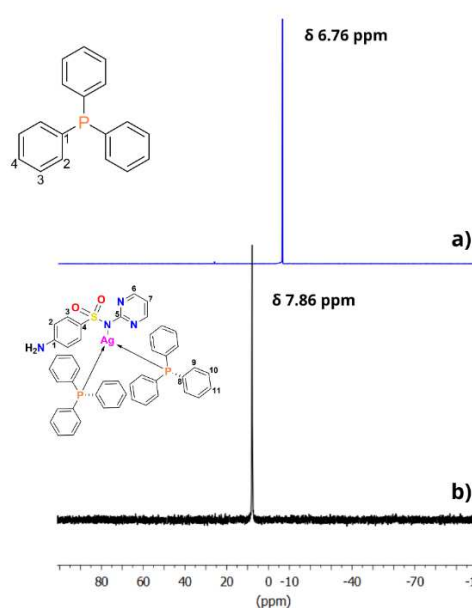
Composto	Atribuições (ppm)										
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11
SD	153,49	112,65	130,28	125,46	158,69	157,72	115,98	-	-	-	-
Ag-SD- (PPh₃)₂	150,98	112,28	130,88	129,15	163,19	158,06	110,86	133,91	132,94	129,47	129,47
$\Delta\delta$ (ppm)	-2,51	-0,37	0,60	3,69	4,5	0,34	-5,12	-	-	-	-

Fonte: Elaborado pela autora (2026).

4.2.1.5.3 RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

O espectro de RMN de ^{31}P para o complexo $\text{Ag-SD-(PPh}_3)_2$ apresenta um único sinal intenso e bem definido, deslocado em relação ao ligante livre, demonstrado na Figura 13. O deslocamento químico evidencia a formação do complexo e a alteração do ambiente eletrônico do fósforo devido à ligação com o Ag(I) , em que a presença de um único pico sugere uma geometria simétrica ao redor do metal, além de indicar a ausência de espécies distintas em quantidades significativas, como óxidos de trifenilfosfina.

Figura 13 – Espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para a) ligante PPh_3 e para b) complexo $\text{Ag-SD-(PPh}_3)_2$ ($\text{DMSO-}d_6$, 202 Hz)



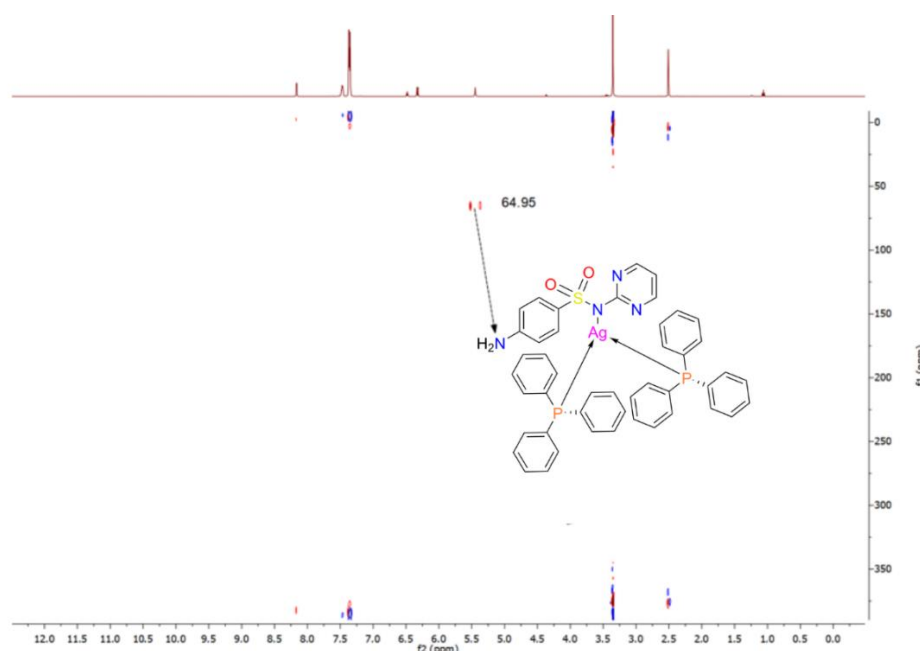
Fonte: Elaborado pela autora (2026).

A comparação entre os espectros confirma a coordenação da PPh_3 ao centro metálico e a formação do complexo $\text{Ag-SD-(PPh}_3)_2$, com mudança clara no deslocamento químico e possível alteração na largura do sinal devido a efeitos de coordenação.

4.2.1.5.4 Correlação HMBC $\{^{15}\text{N}, ^1\text{H}\}$

Além dos espectros de RMN de ^1H , ^{13}C e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, foi obtido o mapa de correlação $\{^{15}\text{N}, ^1\text{H}\}$ para o complexo $\text{Ag-SD-(PPh}_3)_2$, apresentado na Figura 14.

Figura 14 – Mapa de correlação $\{^{15}\text{N}, ^1\text{H}\}$ do complexo $\text{Ag-SD-(PPh}_3)_2$.



Fonte: Elaborado pela autora (2026).

A correlação observada em δ_{N} 64.95 ppm com os prótons em δ_{H} ~5.8 ppm é atribuída ao grupo da amina primária (NH_2), demonstrando que este sítio permanece livre de coordenação.

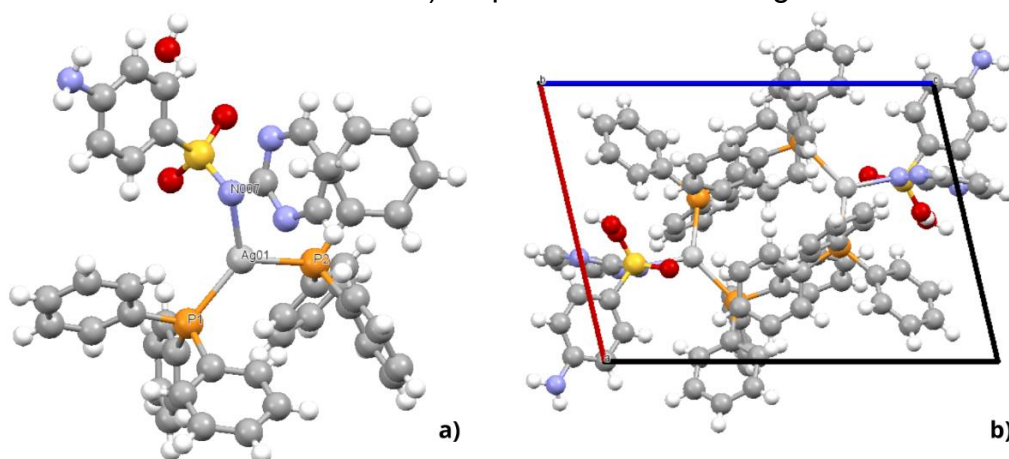
A baixa resolução do espectro pode ser atribuída, principalmente, à baixa sensibilidade do núcleo de ^{15}N , o que resulta em sinais mais fracos. Além disso, possíveis interações em solução, como ligações de hidrogênio envolvendo o grupo NH_2 , podem causar alargamento dos sinais, contribuindo para a menor definição observada no mapa. Fatores experimentais também influenciam, como pequeno tempo de aquisição necessário para núcleos pouco sensíveis e, o tamanho e a

complexidade estrutural do composto uma vez que moléculas maiores apresentam menor mobilidade em solução, o que favorece o alargamento dos sinais e reduz a resolução das correlações observadas. Assim, a obtenção do espectro da sulfadiazina livre para fins de comparação, pode auxiliar na atribuição dos sinais e na confirmação das interações observadas no complexo.

4.2.1.6 Difração de Raios X (DRX)

A estrutura cristalina do complexo $\text{Ag-SD-(PPh}_3)_2$ é descrita na Figura 15, sendo possível observar a unidade assimétrica e o empacotamento ao longo do eixo cristalográfico *b*.

Figura 15 – Representação da estrutura cristalina do complexo $\text{Ag-SD-(PPh}_3)_2$, a) unidade assimétrica e b) empacotamento ao longo do eixo *b*.



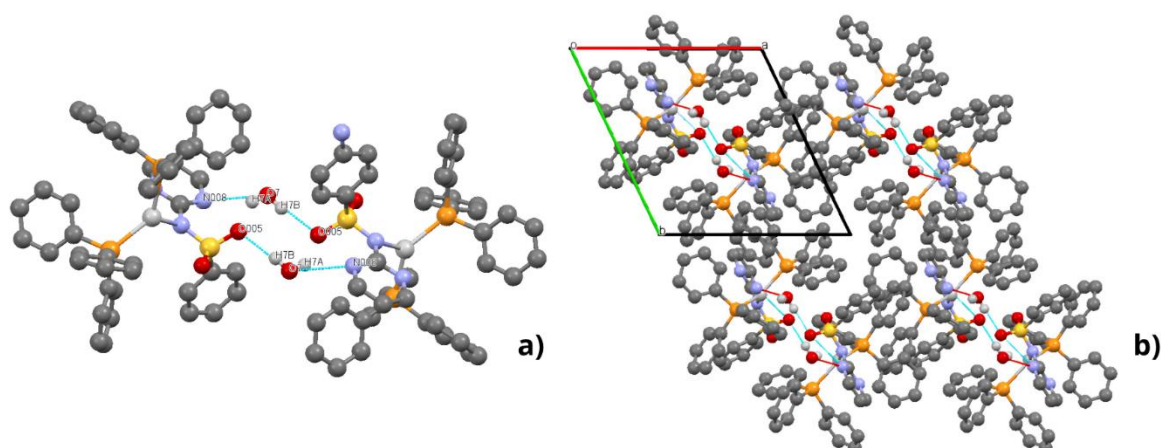
Fonte: Elaborado pela autora (2026).

A estrutura obtida apresenta moléculas de solvente, uma molécula de acetonitrila e duas moléculas de água, incorporadas na rede cristalina. Entretanto, duas dessas moléculas, uma de acetonitrila e uma de água, apresentam densidade eletrônica difusa, impossibilitando a determinação precisa de suas posições na estrutura cristalina. Dessa forma, suas contribuições foram tratadas por meio de um procedimento de mascaramento (*mask*), indicando que essas espécies se encontram desordenadas, provavelmente distribuídas em cavidades da rede cristalina.

Por outro lado, a segunda molécula de água apresenta-se bem definida na estrutura cristalina e atua como doadora em ligações de hidrogênio. Essas interações são evidenciadas na Figura 16(a), e na Figura 16(b) observa-se o empacotamento

cristalino ao longo do eixo *c*, demonstrando que essas ligações se propagam pela rede, contribuindo diretamente para a expansão do arranjo cristalino e estabilização da estrutura.

Figura 16 – Interações de hidrogênio na estrutura cristalina do complexo (a) e empacotamento cristalino ao longo do eixo *c* (b)



Fonte: Elaborado pela autora (2026).

Os parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio, incluindo distâncias, ângulos e os operadores de simetria dos átomos aceptores, estão apresentados na Tabela 6. Essas interações estão associadas à molécula de água ordenada, que atua como doadora dupla, em que o hidrogênio H7B interage com o átomo de oxigênio do grupo sulfonamidas (O005), enquanto o hidrogênio H7A interage com o átomo de nitrogênio da diazina (N008).

As distâncias do tipo D $\cdots$ A, de 2,887 e 2,892 Å, são características de ligações de hidrogênio moderadamente fortes e as distâncias H $\cdots$ A, inferiores a 2,2 Å, confirmam o caráter atrativo dessas interações, e de que não são apenas interações de van der Waals (MACLEOD; ROSEI, 2011).

Para a interação O7-H7B $\cdots$ O005, o ângulo de 171,84° indica uma geometria praticamente linear, característica de uma ligação de hidrogênio forte. O operador de simetria (x, y, z) mostra que o aceptor está contido na unidade assimétrica. Por sua vez, a interação O7-H7A $\cdots$ N008 apresenta ângulo de 142,95°, compatível com ligações de hidrogênio do tipo O-H $\cdots$ N. O operador de simetria (1-x, 1-y, 2-z) indica que o átomo aceptor pertence a uma molécula gerada por simetria, evidenciando o papel dessas interações na estabilização do empacotamento cristalino.

Tabela 6 – Distâncias e ângulos das ligações de hidrogênio da água de hidratação e operadores de simetria dos aceptores

D-H...A	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H (Å)	Ângulo D-H...A (°)	Oper. De simetria
O7-H7B...O005	2,043	2,887	0,849	171,84	x, y, z
O7-H7A...N008	2,168	2,892	0,851	142,95	1-x, 1-y, 2-z

Fonte: Elaborado pela autora (2026).

O complexo cristaliza no sistema triclinico, com grupo espacial P-1, que se caracteriza por apresentar baixa simetria, tendo como elementos de simetria, identidade e centro de inversão (Tabela 7).

Tabela 7 – Operações de simetria do complexo Ag-SD-(PPh₃)₂.

Número	Operação de simetria	Descrição
1	x,y,z	Identidade
2	-x,-y,-z	Centro de Inversão

Fonte: Elaborado pela autora (2026).

A estrutura do complexo evidencia que o íon prata(I) encontra-se tricoordenado, ligado a um átomo de nitrogênio proveniente da sulfadiazina e a dois átomos de fósforo das moléculas de trifenilfosfina, as distâncias de ligação estão de acordo com dados presentes na literatura de compostos semelhantes (MA *et al.*, 2024; AMARAL *et al.*, 2024). As distâncias de ligações selecionadas estão na Tabela 8.

Tabela 8 – Distâncias de ligações selecionadas do complexo Ag-SD-(PPh₃)₂.

Ligação	Distância (Å)
Ag01-N007	2.261(1)
Ag01-P1	2.4350(6)
Ag01-P2	2.4759(5)

Fonte: Elaborado pela autora (2026).

Os ângulos de ligação (Tabela 9) indicam que o centro metálico apresenta uma geometria de coordenação trigonal plana distorcida. Essa distorção pode ser atribuída principalmente ao volume estérico das moléculas de trifenilfosfina, além das interações intermoleculares no empacotamento cristalino.

Tabela 9 – Ângulos de ligações selecionados do complexo Ag-SD-(PPh₃)₂.

Ligação	Ângulos (°)
P1-Ag01-P2	123.94(2)
P1-Ag01-N007	122.20(4)
P2-Ag01-N007	113.40(4)

Fonte: Elaborado pela autora (2026).

A estrutura apresenta duas unidades da fórmula química contidas na cela unitária ($Z = 2$) e foram coletadas 33872 reflexões na medida, das quais 9353 são independentes, resultando em um R_{int} de 0,0155, valor que indica excelente consistência entre as reflexões equivalentes e alta qualidade dos dados. Os índices de confiabilidade obtidos R_1 de 0,0210 para reflexões com $I > 2\sigma(I)$, wR_2 igual a 0,0546 para todos os dados e GOF de 1,028 evidenciam uma ótima concordância entre os dados experimentais e o modelo estrutural refinado. O valor de GOF próximo de 1,0 indica que o esquema de ponderação adotado é adequado, enquanto os baixos valores de R_1 e wR_2 , ambos inferiores aos limites aceitos para estruturas orgânicas e organometálicas ($R_1 < 0,05$ e $wR_2 < 0,10$), comprovam a qualidade do refinamento e a correta atribuição dos átomos na estrutura cristalina.

Os dados de DRX confirmam então a formação do complexo Ag-SD-(PPh₃)₂ com coordenação tricoordenada ao centro metálico, geometria distorcida e organização cristalina de baixa simetria. A coordenação do íon metálico por dois átomos de fósforo das trifenilfosfinas e pelo nitrogênio da sulfadiazina é evidentemente estabelecida.

Os principais dados cristalográficos do complexo [Ag(SD)(PPh₃)₂]·H₂O estão descritos na Tabela 10.

Tabela 10 – Principais dados cristalográficos do complexo $[\text{Ag}(\text{SD})(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$
 $[\text{Ag}(\text{SD})(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}; \text{CH}_3\text{CN}, \text{H}_2\text{O}$

Fórmula molecular	$\text{C}_{46}\text{H}_{39}\text{AgN}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{S}$
Massa molecular (g mol^{-1})	881,72
T (K)	296,15
$\lambda(\text{MoK}\alpha)$ (Å)	0,71073
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
a (Å)	12,433
b (Å)	13,128
c (Å)	15,505
α (°)	77,735
β (°)	72,851
γ (°)	62,234
Volume (Å³)	2131,4
F (000)	956
Z	2
d_{calc} (g cm^{-3})	1,448
μ (mm^{-1})	0,646
Faixa de θ (°)	2,71 a 27,07
Reflexões coletadas / independentes	33872 / 9353
Rint	0,0155
R1 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0210
wR₂	0,0546
GOF	1,028

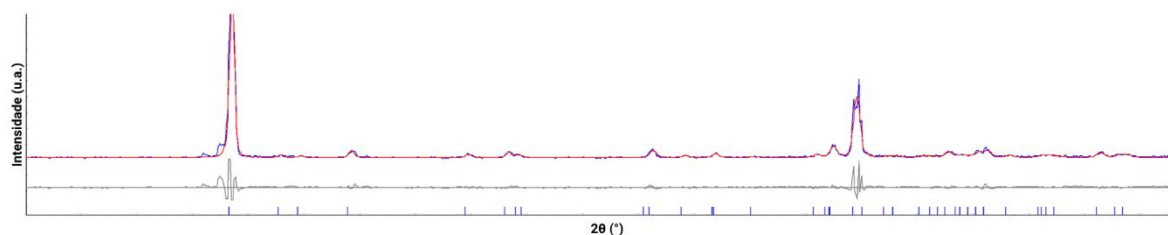
Fonte: Elaborado pela autora (2026).

4.2.2 Caracterização do complexo Ag-SD-PPh₃

Inicialmente foi sintetizado o precursor $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)]\text{NO}_3$ cuja estrutura cristalina foi investigada por difratometria de raios X por policristais. O difratograma experimental foi comparado ao padrão calculado a partir da estrutura cristalográfica reportada por Liu et al. (2004) e depositada no CCDC sob o número 239582. Como observado na Figura 17, os principais picos de difração do material sintetizado

coincidem com os do padrão de referência, apresentando posições e intensidades relativas bastante semelhantes.

Figura 17 – Comparação entre o difratograma experimental de PXRD do complexo $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)]\text{NO}_3$ (Preto) e o padrão calculado da estrutura cristalográfica CCDC 239582 (Vermelho)



Fonte: Elaborado pela autora (2026).

As marcas verticais indicam as posições de Bragg (azul) da fase cristalina, evidenciando a correspondência entre os dados experimentais e o modelo estrutural. Essa concordância demonstra que a fase cristalina obtida corresponde ao composto $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)]\text{NO}_3$. O precursor posteriormente foi empregado na preparação do complexo Ag-SD-PPh₃, em que a caracterização está descrita a seguir.

4.2.2.1 Análise elementar

A composição elementar do complexo foi avaliada por análise CHN, e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 11, em que os valores experimentais são expressos como média $\pm$ desvio padrão de três determinações independentes ($n = 3$).

Tabela 11 – Análise elementar (CHN) do complexo proposto Ag-SD-PPh₃.

Elemento	% calculado	% Experimental (média $\pm$ s, $n=3$)	$\Delta(\%)$
C	54,28	57,27 $\pm$ 1,28	+2,99
H	3,91	3,65 $\pm$ 0,06	-0,26
N	9,05	8,37 $\pm$ 1,78	-0,68

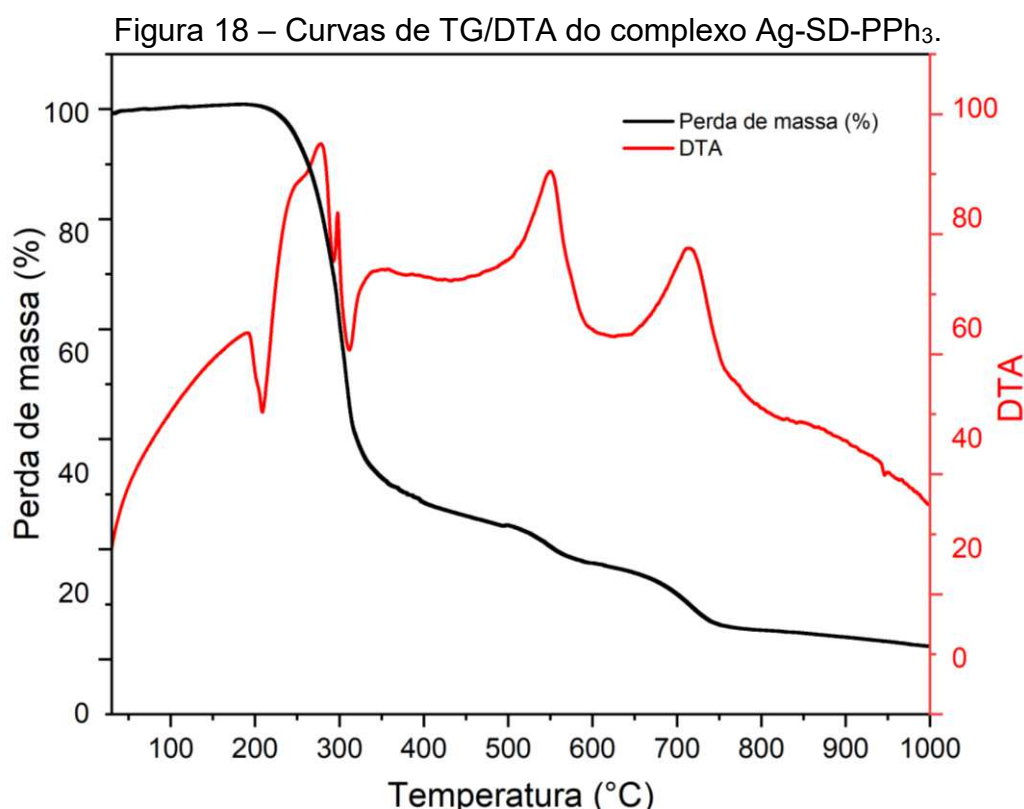
Fonte: Elaborado pela autora (2026).

Observa-se discrepância significativa entre os valores experimentais e teóricos, especialmente para o carbono, que apresentou valor superior ao calculado, e para o nitrogênio, que exibiu elevada dispersão entre as medidas ($RSD > 20\%$). Por outro lado, o hidrogênio apresentou boa concordância e baixa variabilidade.

A alta variabilidade observada para o nitrogênio sugere possíveis limitações experimentais, como heterogeneidade da amostra ou interferências na análise, enquanto o desvio no teor de carbono pode indicar a presença de impurezas orgânicas ou variações na composição do material obtido.

4.2.2.2 Análise térmica

As curvas de TG e DTA do complexo Ag-SD-PPh₃, ilustradas na Figura 18.



Fonte: Elaborado pela autora (2026).

A curva de TG, expressa em perda de massa (%), indica que o composto apresenta estabilidade térmica inicial até aproximadamente 200 °C, sem variações significativas de massa, sugerindo a ausência de solventes fracamente ligados ou moléculas voláteis nessa faixa de temperatura.

A partir de cerca de 220 a 300 °C, observa-se a principal etapa de decomposição, caracterizada por uma acentuada perda de massa da ordem de aproximadamente 60%, acompanhada por um evento térmico intenso na curva de DTA. Essa etapa pode ser atribuída à degradação inicial dos ligantes orgânicos, especialmente das moléculas de trifenilfosfina.

Na faixa de 300 a 600 °C, ocorre uma segunda etapa de perda de massa mais gradual, cerca de 20%, associada à decomposição progressiva dos fragmentos orgânicos remanescentes. Os eventos observados na curva de DTA nessa região indicam que o processo ocorre em múltiplas etapas sobrepostas.

Acima de 600 °C, verifica-se uma etapa final de decomposição, com perda adicional de aproximadamente 15%, relacionada à degradação completa do material orgânico e possível formação de resíduos inorgânicos estáveis, como espécies contendo prata metálica ou óxidos de prata.

O resíduo final, correspondente a aproximadamente 15% da massa inicial, é atribuído à formação de espécies contendo prata, possivelmente prata metálica (Ag^0) ou óxidos de prata (Ag_2O), resultantes da decomposição completa do complexo.

Esses resultados permitem compreender sobre a estabilidade e o mecanismo de decomposição sob aquecimento do complexo.

4.2.2.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)

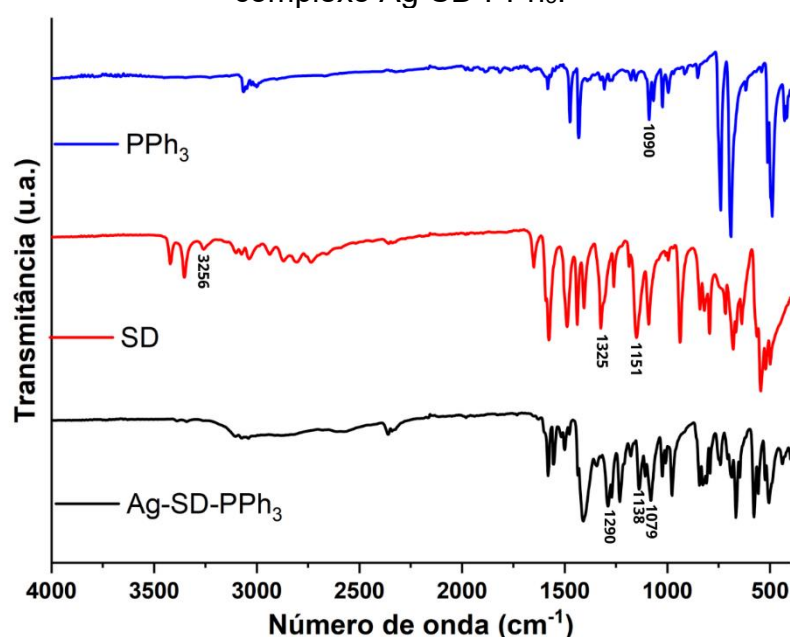
Os espectros de infravermelho (IV) do complexo Ag-SD-PPh_3 foram comparados com os dos ligantes livres, trifenilfosfina (PPh_3) e sulfadiazina (SD). As análises de FTIR evidenciam alterações significativas após a formação do complexo, indicando a ocorrência de coordenação entre a sulfadiazina, a trifenilfosfina e o íon prata. Os espectros estão apresentados na Figura 19.

No espectro da PPh_3 , observam-se bandas características associadas às vibrações dos anéis aromáticos, com destaque para a banda em 1090 cm^{-1} , atribuída ao estiramento $\nu(\text{C-P})$ (ROCHA, 2013). Essa banda também é observada no espectro do complexo em $\sim 1079\text{ cm}^{-1}$, indicando que o ligante fosfina está coordenado ao centro metálico.

No espectro da sulfadiazina livre destacam-se as vibrações de estiramento N-H na região de $\sim 3500\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$, bem como as bandas intensas do grupo sulfonamida (SO_2), com estiramentos assimétrico e simétrico observados em ~ 1325 e

$\sim 1150\text{ cm}^{-1}$, respectivamente, além da banda de $\nu(\text{N-H})$ do grupo sulfonamida em $\sim 3256\text{ cm}^{-1}$ (AMARAL et al., 2024; NAKAMOTO, 2009). Após a complexação, essas bandas sofrem deslocamentos e alterações de intensidade, especialmente na região de $1400\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$, indicando a participação do grupo sulfonamida na coordenação ao centro metálico. Além disso, observa-se o desaparecimento da banda $\nu(\text{N-H})$ do grupo sulfonamida, sugerindo a desprotonação desse grupo e a coordenação do nitrogênio ao íon prata.

Figura 19 – Espectros de FTIR da trifenilfosfina (PPh_3), sulfadiazina (SD) e do complexo Ag-SD-PPh_3 .



Fonte: Elaborado pela autora (2026).

Em conjunto, as alterações espectrais observadas, como deslocamentos e variações de intensidade das bandas, indicam a coordenação do íon prata aos ligantes e a formação do complexo proposto. Essas atribuições e os respectivos deslocamentos estão representados na Tabela 12.

Tabela 12 - Atribuições das bandas de FTIR da trifenilfosfina (PPh_3), sulfadiazina (SD) e do complexo Ag-SD- PPh_3 , com seus respectivos deslocamentos (Δ).

Compostos	Atribuições (cm^{-1})						
	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{NH})$	$\delta(\text{NH}_2)$	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$	$\nu(\text{P-C})$
PPh_3	-	-	-	-	-	-	1090
SD	3421	3352	3256	1651	1325	1151	-
Ag-SD-PPh_3	3386	3341	-	1628	1290	1138	1079
Δ	-35	-11	-	-23	-35	-13	-11

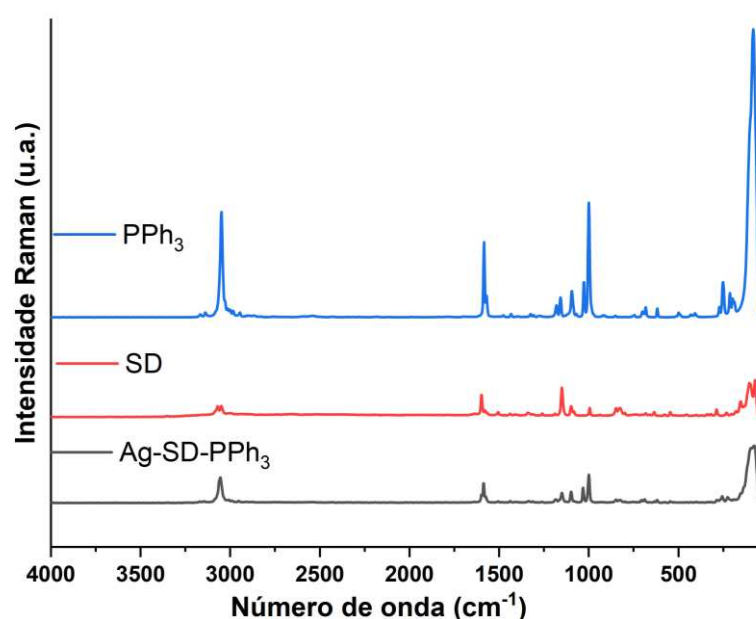
Fonte: Elaborado pela autora (2026).

4.2.2.4 Espectroscopia vibracional de espalhamento Raman

Os espectros Raman do complexo Ag-SD- PPh_3 foram comparados com os dos ligantes livres, trifenilfosfina (PPh_3) e sulfadiazina (SD).

As análises evidenciam alterações significativas após a formação do complexo, indicando a ocorrência de coordenação entre a sulfadiazina, a trifenilfosfina e o íon prata. Os espectros estão apresentados na Figura 20.

Figura 20 – Espectros Raman da trifenilfosfina (PPh_3), sulfadiazina (SD) e do complexo Ag-SD- PPh_3



Fonte: Elaborado pela autora (2026).

No espectro da PPh_3 , observam-se bandas características associadas às vibrações dos anéis aromáticos, com destaque para a banda em 1094 cm^{-1} , atribuída ao estiramento $\nu(\text{C-P})$ (ROCHA, 2013). No complexo, essa banda é deslocada para aproximadamente 1098 cm^{-1} , sugerindo a coordenação do ligante fosfina ao centro metálico de prata.

O espectro Raman do complexo é predominantemente influenciado pelos sinais da trifenilfosfina, mas ainda são observadas bandas atribuídas à sulfadiazina, como as relacionadas ao estiramento assimétrico do grupo SO_2 e ao estiramento C-N. Na região de abaixo de 400 cm^{-1} do espectro, mudanças na intensidade das bandas, atribuídas a vibrações envolvendo o centro metálico. Em particular, alterações na região de aproximadamente $200\text{-}250\text{ cm}^{-1}$ podem estar associadas ao estiramento $\nu(\text{Ag-N})$ e mudanças observadas em faixas ainda mais baixas, tipicamente entre $120\text{-}180\text{ cm}^{-1}$, são consistentes com a formação da ligação $\nu(\text{Ag-P})$. (DAVIDOVICS *et al.*, 1989; D'OLIVEIRA *et al.*, 2025; NAKAMOTO, 2009).

As atribuições e os respectivos deslocamentos estão representados na Tabela 13.

Tabela 13 - Atribuições das bandas Raman da trifenilfosfina (PPh_3), sulfadiazina (SD) e do complexo Ag-SD-PPh_3 , com seus respectivos deslocamentos (Δ)

Compostos	Atribuições (cm^{-1})		
	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{P-C})$
PPh_3	-	-	1094
SD	1336	1261	-
$\text{Ag-SD-(PPh}_3)_2$	1340	1262	1098
Δ	4	1	4

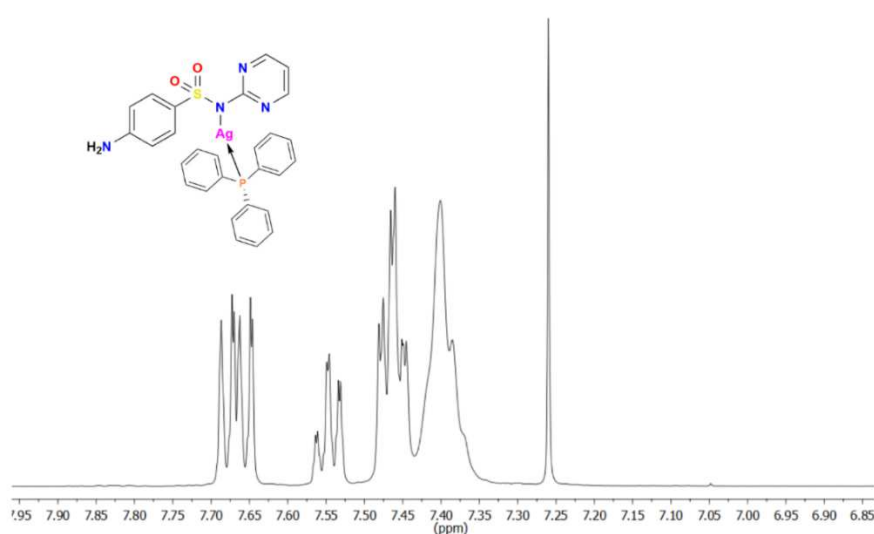
Fonte: Elaborado pela autora (2026).

4.2.2.5 Ressonância magnética nuclear (RMN)

Os espectros de ^1H , ^{13}C , ^{31}P e a correlação HSQC $^{15}\text{N}\text{-}^1\text{H}$ para o complexo $\text{Ag-SD-(PPh}_3)_2$ foram obtidos.

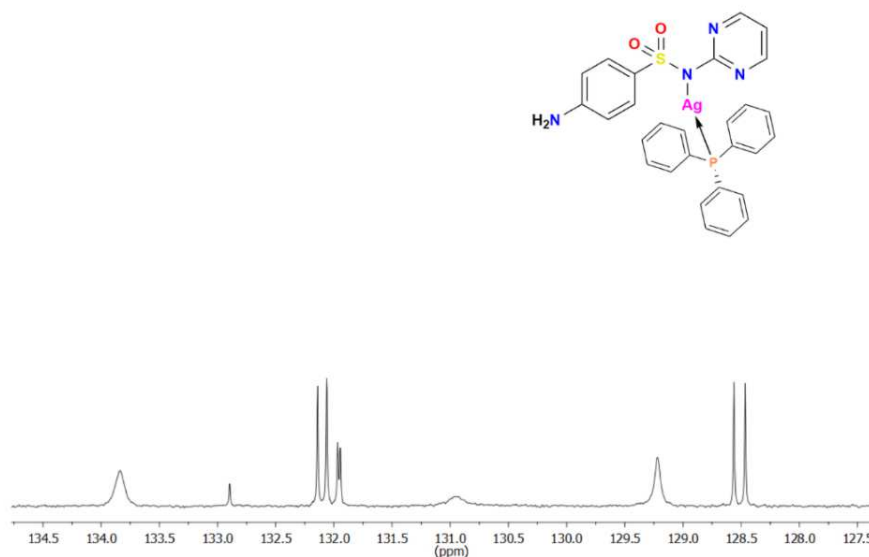
Os espectros de RMN de ^1H (Figura 21) e ^{13}C (Figura 22) obtidos para o complexo Ag-SD-PPh₃ apresentaram sinais amplos e sobrepostos, o que impossibilitou a atribuição individual dos picos. Esse comportamento pode ser atribuído, principalmente, à baixa solubilidade do composto no solvente utilizado (CDCl_3), resultando em baixa resolução espectral e baixa concentração. Apesar dessas limitações, a presença de sinais na região aromática, compatíveis com os ligantes trifenilfosfina e sulfadiazina, sugere a formação do complexo.

Figura 21 – Espectros de RMN ^1H para o complexo Ag-SD-PPh₃ (CDCl_3 , 500 Hz)



Fonte: Elaborado pela autora (2026).

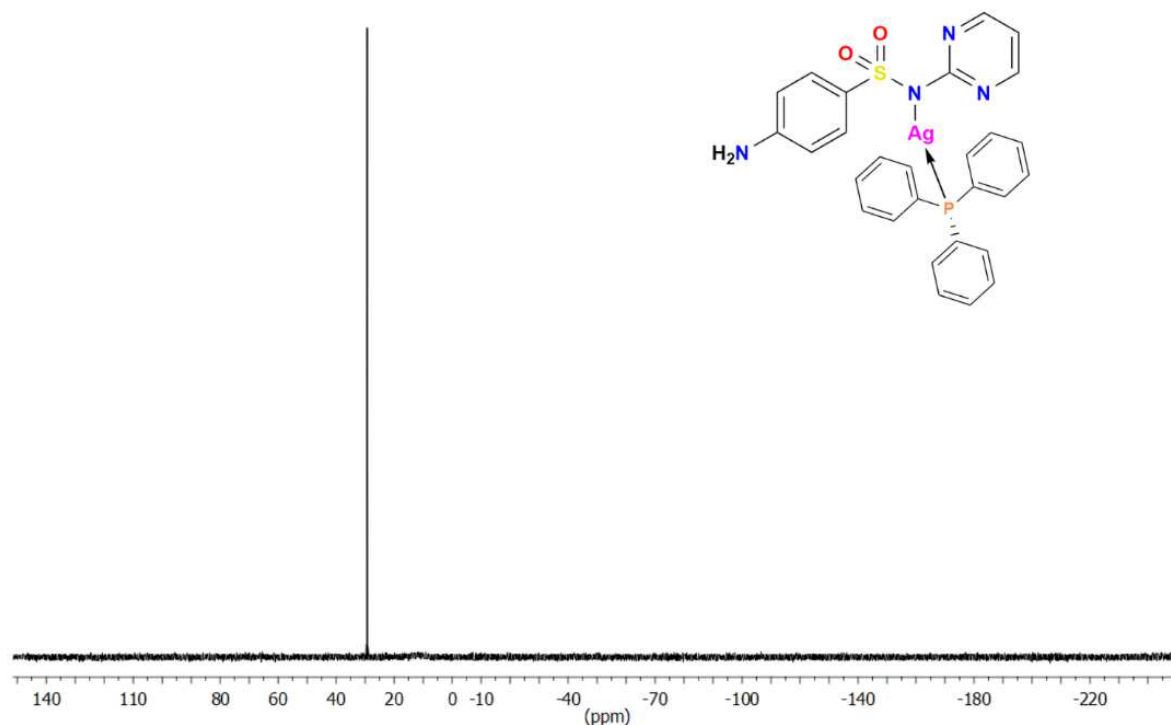
Figura 22 – Espectros de RMN ^{13}C para o complexo Ag-SD-PPh₃ (CDCl_3 , 125 Hz)



Fonte: Elaborado pela autora (2026).

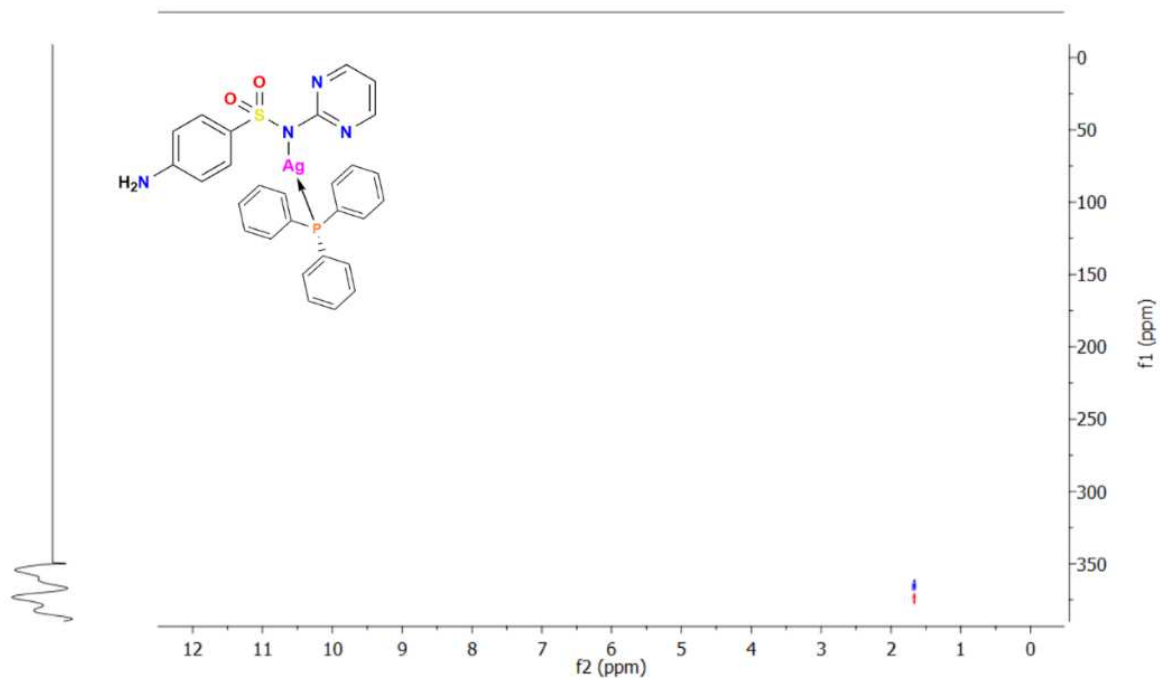
No espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Figura 23), observa-se um único sinal predominante, indicando a presença da trifenilfosfina no complexo.

Figura 23 – Espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para a) ligante PPh_3 e para b) complexo Ag-SD- PPh_3 (CDCl_3 , 202 Hz)



Fonte: Elaborado pela autora (2026).

O espectro de correlação $^{15}\text{N}-^1\text{H}$ (HSQC) (Figura 24) apresentou baixa qualidade, com sinais pouco definidos, o que pode ser atribuído tanto ao curto tempo de aquisição quanto à baixa solubilidade do composto, além de ser um composto volumoso, dificultando também a aquisição. Como consequência, não foi possível obter informações conclusivas sobre os ambientes de nitrogênio.

Figura 24 – Mapa de correlação HSQC ^{15}N - ^1H do complexo Ag-SD-PPh₃

Fonte: Elaborado pela autora (2026).

Diante dessas limitações, pretende-se repetir as análises de RMN utilizando DMSO- d_6 como solvente, visando melhorar a solubilidade do complexo e, conseqüentemente, a resolução dos espectros, e permitirá a comparação com os ligantes livres.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram sintetizados e caracterizados dois novos complexos de prata(I) contendo sulfadiazina e trifenilfosfina como ligantes, em diferentes proporções molares, 1:1:1 e 1:1:2. Além disso, foi sintetizado o precursor $[Ag(PPh_3)]NO_3$, já descrito na literatura, em que sua estrutura cristalina foi confirmada por PXRD.

A caracterização dos novos complexos foi realizada por meio de um conjunto de técnicas complementares, incluindo análise elementar, análise térmica (TG/DTA), espectroscopia na região do infravermelho e Raman, além de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de 1H , ^{13}C , ^{31}P e correlação $\{^{15}N, ^1H\}$. Os resultados obtidos permitiram confirmar a formação e a estrutura dos complexos sintetizados, bem como elucidar seus modos de coordenação e fornecer informações sobre a estabilidade térmica e integridade estrutural de cada um. Para o composto de proporção molar 1:1:2 foi possível determinar sua estrutura SC-XRD.

Os resultados demonstram que a metodologia empregada foi eficaz na obtenção e caracterização dos novos complexos de prata(I) contendo sulfadiazina e trifenilfosfina. Dessa forma, este trabalho amplia o conhecimento sobre compostos de coordenação de prata, contribuindo para o desenvolvimento da química de coordenação e estabelecendo uma base para futuras investigações envolvendo as propriedades químicas e biológicas desses sistemas.

5.1 PERSPECTIVAS

Como continuidade deste trabalho, pretende-se realizar a obtenção dos espectros de RMN do complexo $Ag-SD-PPh_3$ em $DMSO-d_6$, com posterior comparação em relação aos ligantes livres, e obter monocristais adequados para análise por difração de raios X de monocristal, com o objetivo de determinar de forma inequívoca sua estrutura, bem como confirmar sua geometria de coordenação, parâmetros estruturais e possíveis interações intermoleculares.

Além da elucidação estrutural, espera-se submeter os complexos a ensaios biológicos para avaliação de suas propriedades farmacológicas, com ênfase na atividade antimicobacteriana frente a *Mycobacterium tuberculosis*. Espera-se que esses compostos apresentem potencial como candidatos a novos agentes antituberculose, contribuindo para a busca de alternativas terapêuticas mais eficazes frente ao aumento da resistência aos fármacos atualmente empregados.

REFERÊNCIAS

- AMARAL, T. C.; GLANZMANN, N.; SILVA, A. D. da; PEREIRA, G. de M.; CORBI, P. P.; CANALES, C. S. C.; PAVAN, F. R.; OLIVEIRA, K. A. D.; CUIN, A. Synthesis, spectroscopic and structural characterizations and in vitro antimycobacterial activity of silver(I) complexes with sulfapyridine (SPY) and sulfamerazine (SM). *Journal of Molecular Structure*, S. I., v. 1300, p. 137234, 2024.
- BAI, W.; AMEYAW, E. K. Global, regional and national trends in tuberculosis incidence and major risk factors: a study using data from 2000 to 2021. *BMC Public Health*, S. I., v. 24, p. 12, 2024.
- BARBERIS, I.; BRAGAZZI, N. L.; GALLUZZO, L.; MARTINI, M. The history of tuberculosis: from the first historical records to the isolation of Koch's bacillus. *Journal of Preventive Medicine and Hygiene*, S. I., v. 58, n. 1, p. E9–E12, 2017.
- BRASIL. Ministério da Saúde. *Brasil livre da tuberculose: estratégias para 2021–2025*. Brasília: Ministério da Saúde, 2019.
- BRASIL. Ministério da Saúde. *Boletim epidemiológico: tuberculose 2026*. Brasília: Ministério da Saúde, 2026.
- CLAUDEL, M.; SCHWARTE, J. V.; FROMM, K. M. New antimicrobial strategies based on metal complexes. *Chemistry*, S. I., v. 2, n. 4, p. 849–899, 2020.
- DAVIDOVICS, G.; MONNIER, M.; SCHROEDER, W.; VERLAQUE, P.; POURCIN, J.; BODOT, H. The vibrational spectrum of trimethylphosphine-silver iodide, $[AgI \cdot P(CH_3)_3]_4$. *Journal of Molecular Structure*, S. I., v. 197, p. 203–212, 1989.
- D'OLIVEIRA, K. A.; GLANZMANN, N.; SILVA, A. D. da; BRUZEGUINI, C. E. T.; RIBEIRO, M. A.; CANALES, C. S. C.; ROQUE-BORDA, C. A.; PAVAN, F. R.; CORBI, P. P.; MASCIROCCHI, N.; CUIN, A. Silver-dichloroquinoline complexes: synthesis,

structure and antitubercular properties. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, S. I., v. 36, n. 7, p. e-20250048, 2025.

FIORI, A. T. M.; NAKAHATA, D. H.; CUIN, A.; LUSTRI, W. R.; CORBI, P. P. Synthesis, crystallographic studies, high resolution mass spectrometric analyses and antibacterial assays of silver(I) complexes with sulfoxazole and sulfadimethoxine. *Polyhedron*, S. I., v. 121, p. 172–179, 2017.

HEARN, M. J.; PUGH, C. D.; CYNAMON, M. H. Synthesis of functionalized sulfonamides as antitubercular agents. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, S. I., v. 198, n. 9, p. 733–751, 2023.

LIU, B.; ZHOU, G.-W.; FU, M.-L.; CAI, L.-Z.; GUO, G.-C.; HUANG, J.-S. CCDC 239582: experimental crystal structure determination. Cambridge Crystallographic Data Centre, 2004.

MA, F.-J.; HUANG, X.; LI, X.-Y.; TANG, S.-L.; LI, D.-J.; CHENG, Y.-Z.; AZAM, M.; ZHANG, L.-P.; SUN, D. Synthesis, structure and biological activity of silver(I) complexes containing triphenylphosphine and non-steroidal anti-inflammatory drug ligands. *Journal of Inorganic Biochemistry*, S. I., v. 250, p. 112404, 2024.

MACLEOD, J. M.; ROSEI, F. Directed assembly of nanostructures. In: *Comprehensive Nanoscience and Technology*. Amsterdam: Elsevier, 2011.

NAKAMOTO, K. *Applications in Coordination Chemistry*. New Jersey: Wiley, 2009.

NUNES, J. H. B.; NAKAHATA, D. H.; CORBI, P. P.; PAIVA, R. E. F. Beyond silver sulfadiazine: a dive into more than 50 years of research and development on metal complexes of sulfonamides in medicinal inorganic chemistry. *Coordination Chemistry Reviews*, S. I., v. 490, p. 215228, 2023.

NUNES, J. H. B.; PAIVA, R. E. F.; CUIN, A.; LUSTRI, W. R.; CORBI, P. P. Complexos de prata com sulfatiazol e sulfametoxazol: síntese, caracterização espectroscópica, estrutura cristalina e ensaios antibacterianos. *Polyhedron*, S. I., v. 85, p. 437–444, 2015.

ROCHA, D. P.; PINTO, G. F.; RUGGIERO, R.; OLIVEIRA, C. A.; GUERRA, W.; FONTES, A. P. S.; TAVARES, T. T.; MARZANO, I. M.; PEREIRA-MAIA, E. C. Coordenação de metais a antibióticos como uma estratégia de combate à resistência bacteriana. *Química Nova*, S. I., v. 34, n. 1, p. 111–118, 2011.

ROCHA, F. V. *Síntese, caracterização e estudo da atividade antitumoral de complexos de paládio(II) com ligantes sulfurados e trifenilfosfina*. 2013. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2013.

SINGH, V. K.; SINGH, V. K.; MISHRA, A.; VARSHA; SINGH, A.; PRASAD, G.; SINGH, A. K. Recent advancements in coordination compounds and their potential clinical application in the management of diseases: an up-to-date review. *Polyhedron*, S. I., v. 241, p. 116485, 2023.

STEIN, R. A.; KNOBLER, C. B. Crystal and molecular structure of a 1:1 complex of silver nitrate and triphenylphosphine, $\text{AgNO}_3 \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. *Inorganic Chemistry*, S. I., v. 16, n. 2, p. 242–245, 1977.

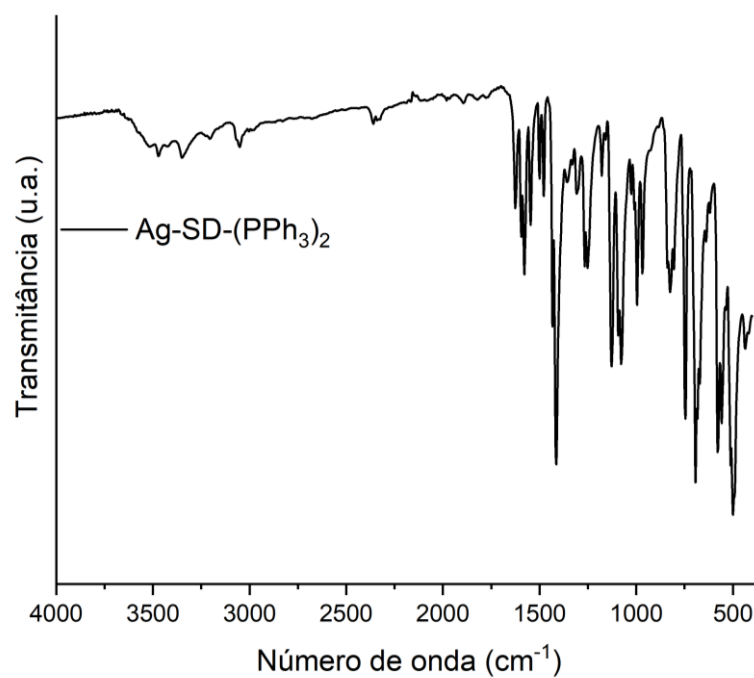
THOMÉ, M. B. B. *Síntese, caracterização e estudo biológico de compostos de coordenação heterolépticos de cobre(I) com sulfonamidas e trifenilfosfina*. 2025. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2025.

WALIA, S. S.; PRASAD, D. Silver sulfadiazine: action on burn wound sepsis and infections. *Journal of Drug Delivery and Therapeutics*, S. I., v. 12, n. 4, p. 154–161, 2022.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Global Tuberculosis Report 2024*. Geneva: WHO, 2024.

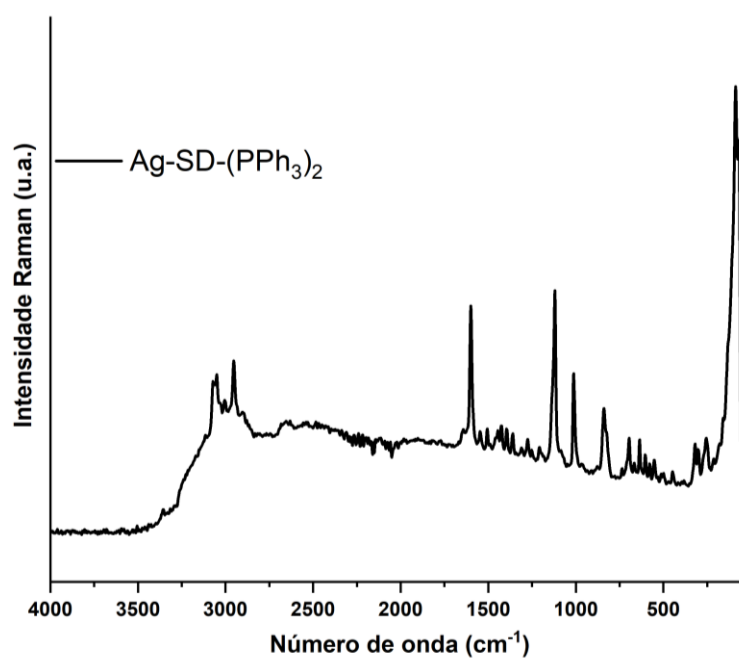
APÊNDICE I

Figura 25 – Espectro de FTIR do complexo Ag-SD-(PPh₃)₂.



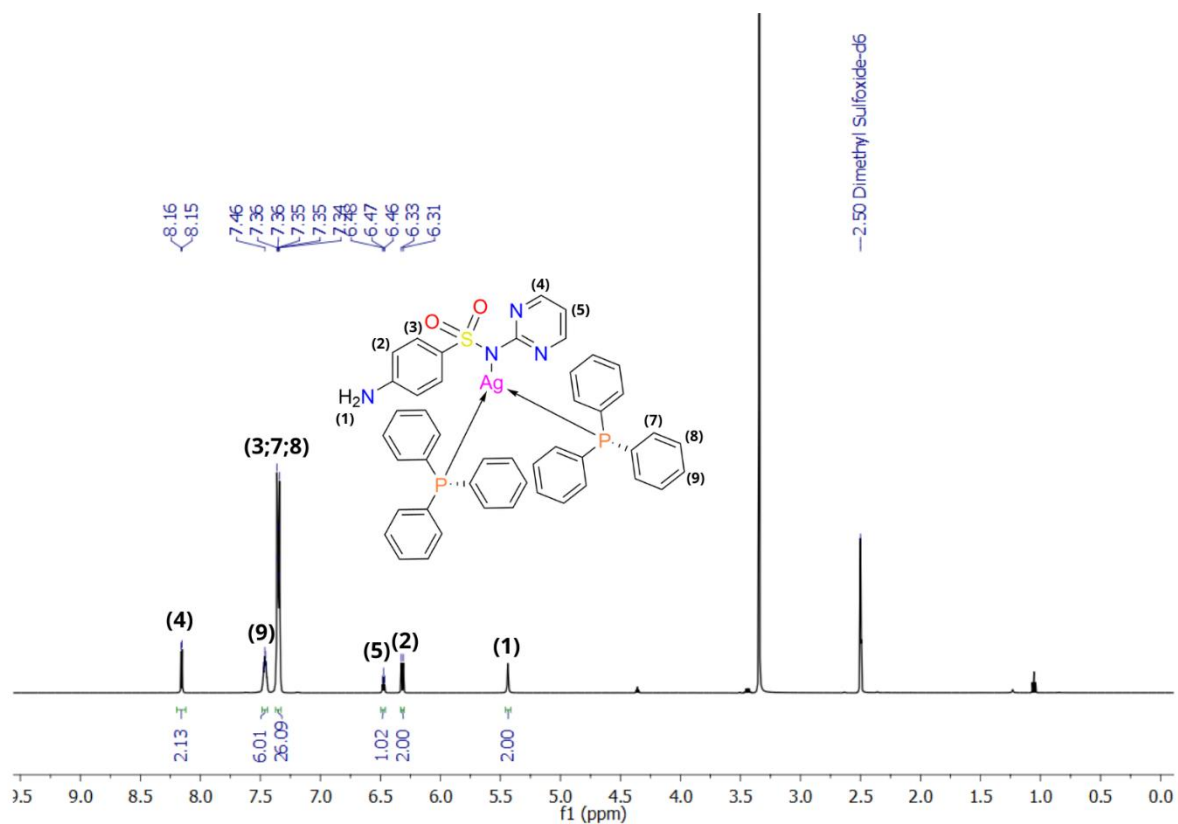
Fonte: Elaborado pela autora (2026).

Figura 26 – Espectro Raman do complexo Ag-SD-(PPh₃)₂.



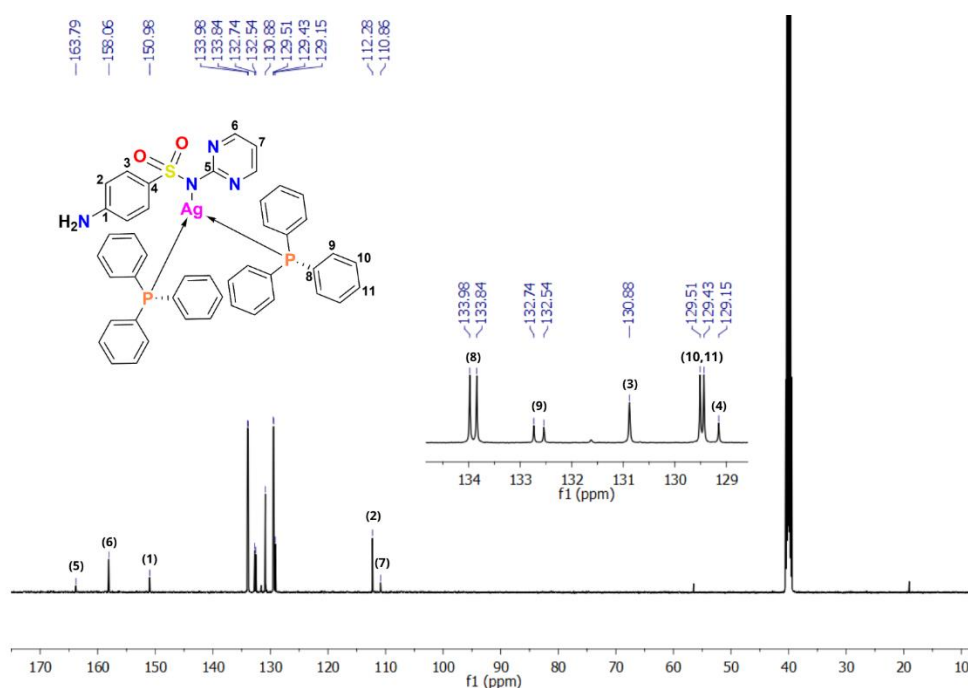
Fonte: Elaborado pela autora (2026).

Figura 27 – Espectro de RMN ^1H para o complexo Ag-SD-PPh $_3$ (DMSO- d_6 , 500 Hz).



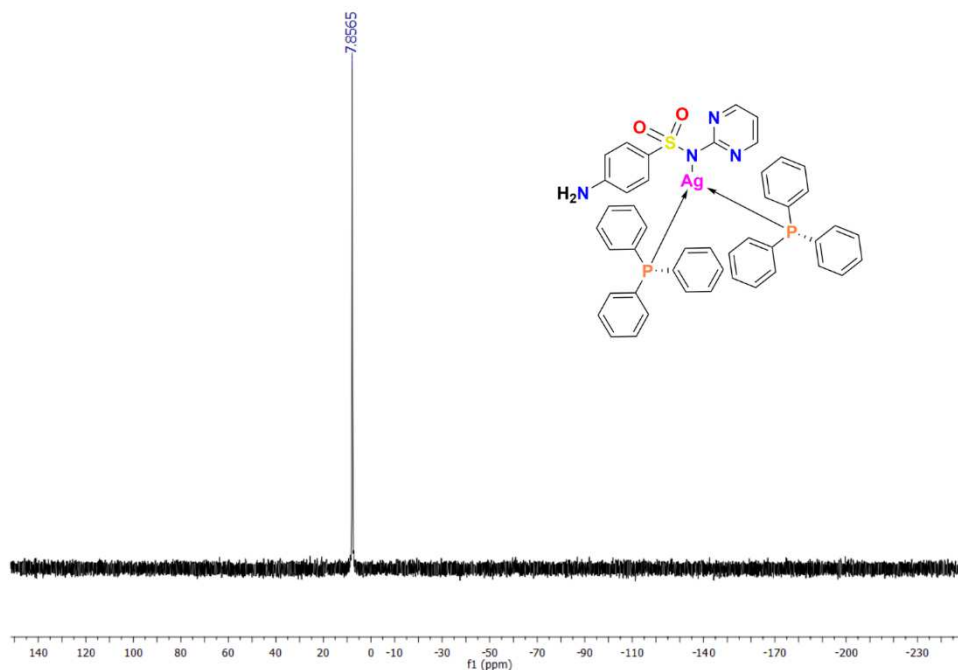
Fonte: Elaborado pela autora (2026).

Figura 28 – Espectro de RMN ^{13}C para o complexo Ag-SD-(PPh $_3$) $_2$ (DMSO- d_6 , 125 Hz);



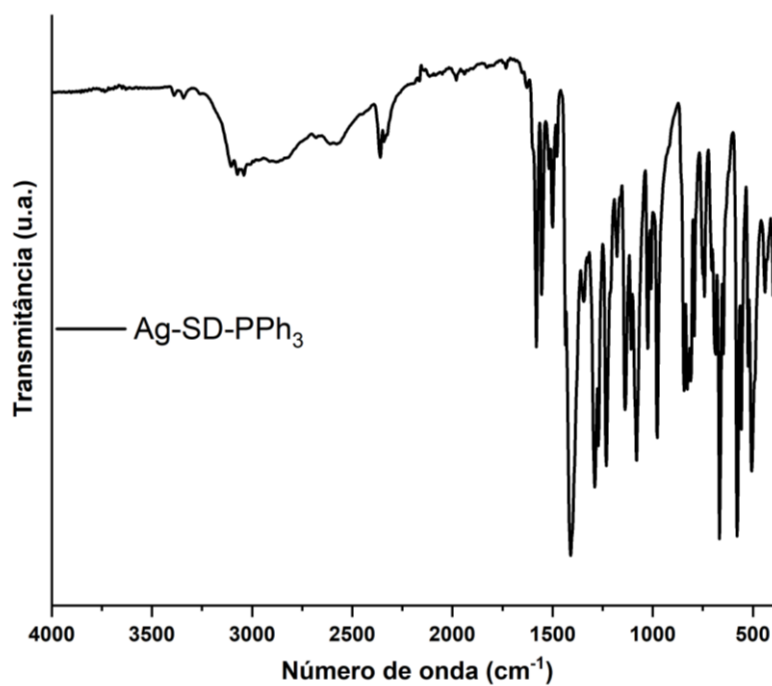
Fonte: Elaborado pela autora (2026).

Figura 29 – Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para o complexo Ag-SD-(PPh $_3$) $_2$ (DMSO- d_6 , 202 Hz).

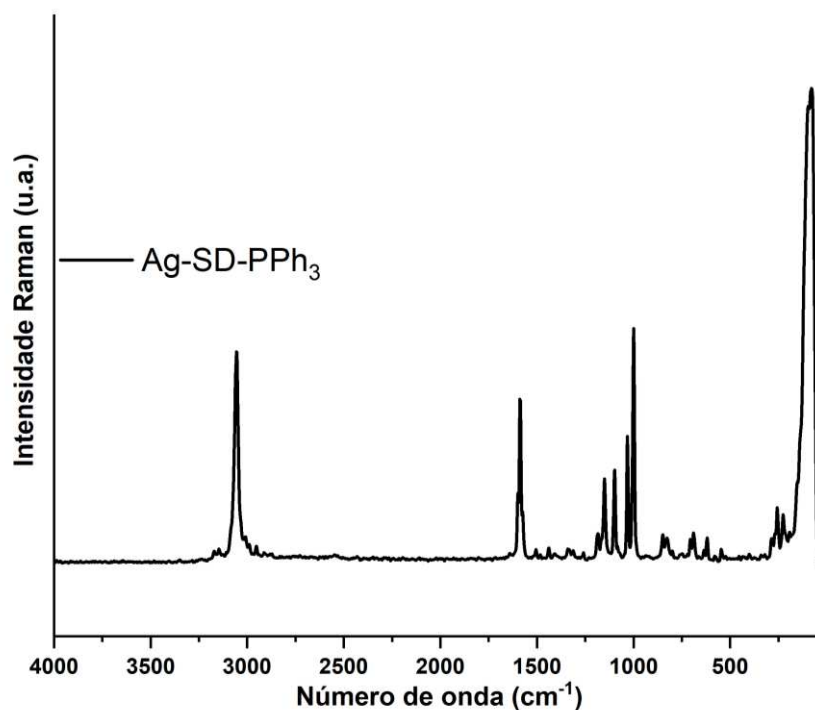


Fonte: Elaborado pela autora (2026).

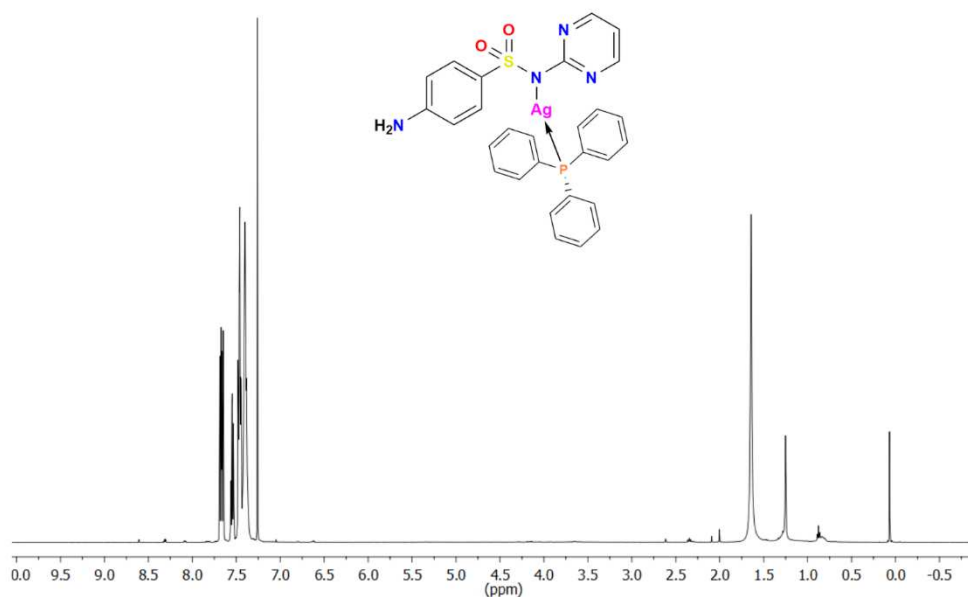
Figura 30 – Espectro de FTIR do complexo Ag-SD-PPh $_3$.



Fonte: Elaborado pela autora (2026).

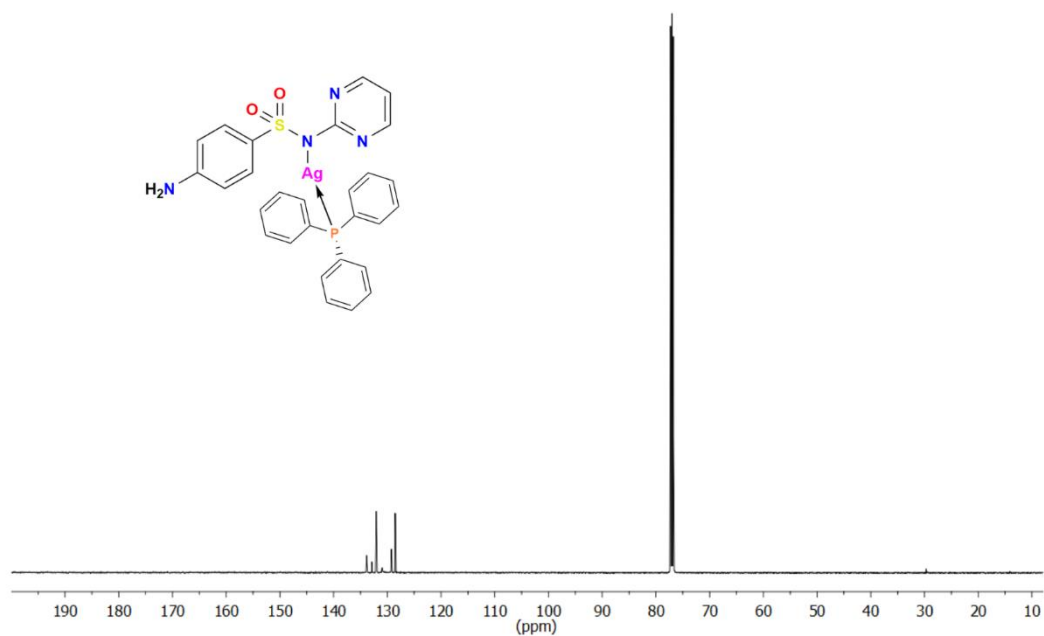
Figura 31 – Espectro Raman do complexo Ag-SD-PPh₃

Fonte: Elaborado pela autora (2026).

Figura 32 – Espectro de RMN ¹H para o complexo Ag-SD-PPh₃ (CDCl₃, 500 Hz)

Fonte: Elaborado pela autora (2026).

Figura 33 – Espectro de RMN ^{13}C para o complexo Ag-SD-PPh₃ (CDCl₃, 125 Hz)



Fonte: Elaborado pela autora (2026).