

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

SÍNTESE E ANÁLISE ESTRUTURAL DE COMPLEXOS DE
COBRE(II) COM HIDRAZONAS

BÁRBARA FLORA LUCENA VIANA

ORIENTADORA: PROF^a. DR^a. CLAUDIA CRISTINA GATTO

BRASÍLIA, DF - BRASIL

2012

SÍNTESE E ANÁLISE ESTRUTURAL DE COMPLEXOS DE COBRE(II) COM HIDRAZONAS

Por

BÁRBARA FLORA LUCENA VIANA

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, na área de concentração em Química Inorgânica, da Universidade de Brasília (DF), como requisito parcial para a obtenção do grau de **MESTRE EM QUÍMICA.**

Brasília, março de 2012

*Aos meus pais, Manoel Messias Viana e Dulcemir Rocha de Lucena Viana
pelo carinho, amor e incentivo.*

A Prof. Dr^a. Claudia Cristina Gatto pela orientação, colaboração e amizade.

A toda a minha família, ao meu irmão Vandrê Viana e em especial às minhas irmãs Carolina Porto e Gabriella Viana pela paciência e ajuda incondicional.

Ao meu namorado Cícero Tavares, pela atenção, carinho e compreensão.

Ao amigo Ernani Viana Jr., companheiro de graduação, de pós-graduação e vizinho de laboratório pela ajuda e descontração nos momentos difíceis.

As amigas da química Erika Küppel, Fernanda Gomes, Lucília Zeymer e Valéria Ferreira que mesmo distantes contribuíram para o meu sucesso. E ao amigo João Rodolfo Faria pelas risadas.

Aos companheiros do LASIC Iarlane Jacobino, Patrícia Moreira, João Guilherme Carvalho pela troca de experiências e pelos momentos de descontração.

Ao Prof. Dr. Júlio Lemos de Macêdo, pela colaboração nas análises de CHN e EDX.

Aos funcionários e técnicos do Instituto de Química e a todas as pessoas que indiretamente contribuíram para o desenvolvimento desta.

Aos membros da banca examinadora pela colaboração.

A CAPES pela bolsa de estudos.

Certa vez Faraday recebeu uma visita da rainha da Inglaterra em seu laboratório. Quando a rainha lá chegou, Faraday logo se pôs a mostrar-lhe todas as suas invenções e descobertas. Ao terminar a demonstração a rainha perguntou:

- Mas para que servem todas essas coisas?

Ao que o sábio físico respondeu:

- E para que serve um bebê?

(Farias, R.F., Para gostar de ler a História da Física - Editora Átomo, 2010)

RESUMO

Hidrazonas são moléculas de interesse devido a sua versatilidade quelante atuando como agentes complexantes na formação de compostos de coordenação com metais de transição. Possuem extensa investigação na literatura também devido a suas atividades biológicas, já foram descritas como agentes antibacterial, anticonvulsivantes, analgésicas, anti-inflamatórias, trombolíticas entre outras. Este trabalho descreve a síntese, caracterização e a análise estrutural de novos complexos de cobre(II) com agentes complexantes polidentados e bioativos, as hidrazonas. Ademais, este trabalho foca na obtenção de produtos cristalinos para realização da análise estrutural por difração de raios X de monocristal a qual possibilitou a investigação estrutural, relativa à coordenação do metal, uma discussão sobre as interações presentes nos arranjos supramoleculares das estruturas e o estudo das características estruturais das moléculas, como parâmetros de cela unitária e grupos espaciais. Foram obtidos cinco diferentes complexos de cobre(II), dois monômeros e três dímeros, a partir de três pré-ligantes: 2,6-diacetilpiridina-bis(benzoil-hidrazona), 2,6-diacetilpiridina-bis(2-aminobenzoil-hidrazona) e 2,6-diacetilpiridina-bis(isoniazona). Entre os resultados há variações quanto à forma de coordenação do ligante, geometria do centro metálico e sistema cristalino, culminando em diferenças no arranjo supramolecular (interações intra e intermoleculares). Os complexos (1) e (2) são considerados isoestruturais, cristalizam no sistema ortorrômbico e grupo espacial $P2_12_12_1$. Por sua vez, os complexos (3) e (4) também possuem semelhanças estruturais, cristalizam no sistema monoclinico e foram obtidos da recristalização em dimetilformamida. No entanto, o complexo (5) cristaliza no sistema ortorrômbico, grupo espacial P_{bn} e diferencia-se estruturalmente de (3) e (4) pela sexta coordenação do centro metálico realizada pelo átomo de nitrogênio piridínico. Além da análise de difração de raios X de monocristal, os compostos também foram caracterizados por meio da determinação do ponto de fusão, espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, análise elementar de CHN e fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX/EDX).

ABSTRACT

Hydrazones are molecules of interest due to their versatility acting as chelating complexing agents in the formation of coordination compounds with transition metals. They also have been investigated in the literature by their biological activities and have been described as antibacterial agents, anticonvulsants, analgesics, anti-inflammatory, thrombolytic, among others. This work describes the synthesis, characterization and structural analysis of new copper (II) complexes with polydentate and bioactive complexing agents, the hydrazides. Moreover, this work focuses on obtaining crystalline products to perform the structural analysis by X-ray diffraction of single crystal, which led to an structural investigation on the coordination of the metal, a discussion of the interactions present in the supramolecular structures and the study of the structural characteristics of molecules such as unit cell parameters and space groups. Five different complexes of copper(II) were obtained, two monomers and three dimers, from three pre-ligands: 2,6-diacetylpyridine-bis(benzoyl-hydrazone), 2,6-diacetylpyridine-bis(2-aminobenzoyl-hydrazone) and 2,6-diacetylpyridine-bis(isoniazone). It is shown that the variations in the way of coordination of the ligand, the geometry of the central metal and crystal system resulted in differences in the supramolecular arrangement (intra-and intermolecular interactions). The complexes (1) and (2) are isostructural, crystallizes in the orthorhombic crystal system and space group $P2_12_12_1$. Furthermore the complexes (3) and (4) also have structural similarity, crystallizes in the monoclinic crystal system and were obtained by recrystallization from dimethylformamida. However, complex (5) crystallizes in the orthorhombic crystal system, space group $Pban$ and differs structurally from (3) e (4) for the sixth coordination center metal performed by the pyridine nitrogen atom. Besides the X-ray diffraction analysis of single crystal the compounds were also characterized by the determination of melting point, infrared spectroscopy (FTIR), CHN elemental analysis and X-ray fluorescence/EDX.

SUMÁRIO

RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS.....	xiv
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS.....	xv
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. HIDRAZONAS.....	2
1.2. COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE COBRE(II).....	6
2. OBJETIVOS	15
3. PARTE EXPERIMENTAL	16
3.1. MATERIAIS E MÉTODOS.....	16
3.1.1. Reagentes e Solventes	16
3.1.2. Difração de Raios X.....	17
3.1.3. Espectroscopia Vibracional de Infravermelho.....	18
3.1.4. Microanálise Elementar (CHN).....	18
3.1.5. Fluorescência de raios X/EDX.....	18
3.1.6. Ponto de fusão (p.f.).....	18
3.2 SÍNTESE DOS AGENTES COMPLEXANTES	19
3.2.1. Síntese do agente complexante 2,6-diacetilpiridina-bis(benzoil-hidrazona) - H ₂ DAPBZ.....	20
3.2.2. Síntese do composto 2,6-diacetilpirina-bis(2-aminobenzoil-hidrazona) - H ₂ DAPABZ.....	20
3.2.3. Síntese do composto 2,6-diacetilpirina-bis(isoniazona) - H ₂ DAPIH	21
3.3 SÍNTESES DOS COMPLEXOS	21
3.3.1. Síntese do complexo [CuCl ₂ (H ₂ DAPBZ)]·H ₂ O, (1).....	21
3.3.2. Síntese do composto [CuBr ₂ (H ₂ DAPBZ)]·H ₂ O, (2).....	22
3.3.3. Síntese do complexo [{Cu(DAPBZ)} ₂].2DMF, (3)	22
3.3.4. Síntese do complexo [{Cu(DAPABZ)} ₂].2DMF, (4).....	23

3.3.5. Síntese do composto $\{[Cu(DATPISH)]_2\} \cdot 6H_2O$, (5).....	23
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	24
4.1. Determinação e discussão da estrutura cristalina e molecular dos compostos $[CuCl_2(H_2DATPBZ)] \cdot H_2O$, (1) e $[CuBr_2(H_2DATPBZ)] \cdot H_2O$, (2).....	25
4.2. Determinação e discussão da estrutura cristalina e molecular do composto $\{[Cu(DATPBZ)]_2\} \cdot 2DMF$, (3).....	33
4.3. Discussão dos espectros de infravermelho do pré-ligante e dos complexos (1), (2) e (3).....	38
4.4. Determinação e discussão da estrutura cristalina e molecular do composto $\{[Cu(DATPABZ)]_2\} \cdot 2DMF$, (4)	42
4.5. Discussão dos espectros de infravermelho do pré-ligante e do complexo (4).....	47
4.6 Determinação e discussão da estrutura cristalina e molecular do composto $\{[Cu(DATPISH)]_2\} \cdot 6H_2O$, (5).....	49
4.7. Discussão dos espectros de infravermelho do pré-ligante e dos complexos (5).....	54
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	56
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58
ANEXO I: RELATÓRIOS CRISTALOGRAFICOS	60

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1.	Estrutura genérica das hidrazonas. R_1 , R_2 e R_3 = grupos alquila ou arila	2
Figura 1.2.	Representação da estrutura molecular do complexo $[Cd(H_2dapa)(Cl_2)] \cdot H_2O^{15}$	3
Figura 1.3.	a) Representação da estrutura molecular do complexo 2,6-diacetilpirina bis(benzoil-hidrazona) níquel(II) com omissão dos hidrogênios para clareza da figura. (b) Esquema da coordenação no complexo ¹⁶	4
Figura 1.4.	Representação da estrutura molecular do complexo $[Mn(datpS_2)(H_2O)_2] \cdot DMF^{17}$	5
Figura 1.5.	Representação da estrutura molecular do complexo $[Cu_2(DIP)Cl_2] \cdot H_2O$ com omissão dos átomos de hidrogênios e da molécula de água para melhor clareza da figura ¹⁹	6
Figura 1.6.	Representação da estrutura molecular do composto $[Cu(H_2dapa)(H_2O)_2](NO_3)_2 \cdot H_2O^{20}$	7
Figura 1.7.	Representação do poliedro de coordenação para o complexo $[Cu(H_2dapa)(H_2O)_2](NO_3)_2^{20}$	8
Figura 1.8.	Representação da estrutura molecular do complexo $[CuCl_2(L)]$, $L=2,6$ -diacetilpiridina-bis(1-metoxicarbonilmetil-hidrazona) ²¹	8
Figura 1.9.	Representação do poliedro de coordenação do complexo $[CuCl_2(L)]^{21}$	9
Figura 1.10.	Representação da estrutura molecular do complexo (1) ²²	10
Figura 1.11.	Representação da estrutura molecular do complexo (2) ²²	11
Figura 1.12.	Representação da estrutura molecular do complexo (3) ²²	11
Figura 1.13.	(a) Representação da estrutura molecular do complexo (4), (b) Representação da estrutura molecular do complexo (5) ²²	12
Figura 1.14.	Representação da estrutura molecular do complexo dibromo (2-hidroxi-N-(fenil (2-piridil) metileno) benzidrazida) cobre (II) ²³	13
Figura 1.15.	Representação da estrutura molecular do complexo $[Cu(HBPSH)(BPSH)]ClO_4^{24}$	14
Figura 1.16.	Representação do poliedro de coordenação para o complexo $[Cu(HBPSH)(BPSH)]ClO_4^{24}$	14

Figura 4.1.	Diagrama ORTEP do complexo (1). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30%. A molécula de água presente na estrutura foi omitida para melhor clareza da figura	25
Figura 4.2.	Projeção da cela unitária de (1) no plano cristalográfico bc e diagrama para o grupo espacial $P2_12_12_1$, extraído da International Tables for Crystallography. As moléculas de água foram omitidas para clareza da figura	26
Figura 4.3.	Diagrama ORTEP do complexo (2). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30%	29
Figura 4.4.	Projeção da cela unitária de (2) no plano cristalográfico ac e diagrama para o grupo espacial $P2_12_12_1$, extraído da International Tables for Crystallography. Para clareza da figura as moléculas de água foram omitidas	31
Figura 4.5.	Diagrama ORTEP do complexo (3) com omissão dos átomos de hidrogênio por motivo de clareza da figura. Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30%	33
Figura 4.6.	Projeção da cela unitária de (3) no plano cristalográfico ac e diagrama para o grupo espacial $P2_1/c$, extraído da International Tables for Crystallography. Para clareza da figura as moléculas de DMF foram omitidas	35
Figura 4.7.	Espectro de infravermelho para o pré-ligante DATPBZ.....	38
Figura 4.8.	Espectro de infravermelho para o complexo (1).....	38
Figura 4.9.	Espectro de infravermelho para o complexo (2).....	39
Figura 4.10.	Espectro de infravermelho para o complexo (3).....	39
Figura 4.11.	Diagrama ORTEP da unidade assimétrica do complexo (4). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30%	42
Figura 4.12.	Diagrama ORTEP do complexo (4) com omissão dos átomos de hidrogênio para melhor clareza da figura. Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30%	43
Figura 4.13.	Representação do poliedro de coordenação para o complexo (4).....	43
Figura 4.14.	Projeção da cela unitária de (4) no plano cristalográfico ac e digrama para o grupo espacial $C2/c$, extraído da International Tables for	

<i>Crystallography</i>	44
Figura 4.15. <i>Espectro de infravermelho para o pré-ligante DATPABZ</i>	47
Figura 4.16. <i>Espectro de infravermelho para o complexo (4)</i>	47
Figura 4.17. <i>Diagrama ORTEP do complexo (5). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30%</i>	49
Figura 4.18. <i>Representação do poliedro de coordenação para o complexo (5)</i>	50
Figura 4.19. <i>Projeção da cela unitária de (5) no plano cristalográfico ac e digrama para o grupo espacial P_{bn}, extraído da International Tables for Crystallography. Para clareza da figura as moléculas de água foram omitidas</i>	52
Figura 4.20. <i>Espectro de infravermelho para o pré-ligante DATPISH</i>	54
Figura 4.21. <i>Espectro de infravermelho para o complexo (5)</i>	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1.	Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o complexo (1). Desvios padrão entre parênteses.....	27
Tabela 4.2.	Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina do complexo $[CuCl_2(H_2DATPBZ)] \cdot H_2O(1)$	28
Tabela 4.3.	Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o complexo (2). Desvios padrão entre parênteses.....	30
Tabela 4.4	Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina do composto $[CuBr_2(H_2DATPBZ)] \cdot H_2O, (2)$	31
Tabela 4.5.	Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o complexo (3). Desvios padrão entre parênteses.....	35
Tabela 4.6.	Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina do composto $\{[Cu(DATPBZ)]_2\} \cdot 2DMF, (3)$	36
Tabela 4.7.	Frequências de infravermelho mais significativas (cm^{-1}) para o pré-ligante $H_2DATPBZ$ e para os complexos (1), (2) e (3).....	40
Tabela 4.8.	Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o complexo (4). Desvios padrão entre parênteses.....	45
Tabela 4.9.	Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina do composto $\{[Cu(DATPABZ)]_2\} \cdot 2DMF, (4)$	45
Tabela 4.10.	Frequências de infravermelho mais significativas (cm^{-1}) para o pré-ligante $H_2DATPABZ$ e para o complexo (4).	48
Tabela 4.11.	Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o complexo (5). Desvios padrão entre parênteses.....	51
Tabela 4.12.	Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina do composto $\{[Cu(DATPISH)]_2\} \cdot 6H_2O, (5)$	52
Tabela 4.13.	Frequências de infravermelho mais significativas (cm^{-1}) para o pré-ligante $H_2DATPISH$ e para o complexo (5).....	55

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

<i>I.V</i>	<i>Infravermelho</i>
<i>MeOH</i>	<i>Metanol</i>
<i>EtOH</i>	<i>Etanol</i>
<i>CH₃CN</i>	<i>Acetonitrila</i>
<i>DMSO</i>	<i>Dimetilsulfóxido</i>
<i>DMF</i>	<i>Dimetilformamida</i>
<i>H₂DAPABZ</i>	<i>2,6-diacetilpirina-bis(2-aminobenzoil-hidrazona)</i>
<i>H₂DAPBZ</i>	<i>2,6-diacetilpiridina-bis(benzoil-hidrazona)</i>
<i>H₂DAPISH</i>	<i>2,6-diacetilpirina-bis(isoniazona)</i>
<i>p.f.</i>	<i>Ponto de fusão</i>
<i>v</i>	<i>Estiramento</i>

1. INTRODUÇÃO

A Química Bioinorgânica Medicinal é uma área moderna e interdisciplinar que tem sido bastante estudada. É uma ciência caracterizada por aplicar a química inorgânica na medicina, estudando as aplicações de íons metálicos e seus complexos em sistemas biológicos.^{1,2}

Historicamente, o uso de metais como agentes terapêuticos iniciou-se em 1909, com os estudos de Paul Ehrlich, sobre compostos de arsênio para tratamento da sífilis. A partir de 1965, quando Rosenberg descobriu acidentalmente a atividade antitumoral da cisplatina, ocorreu um maior desenvolvimento científico a respeito da aplicação de complexos metálicos em medicina.³

Como consequência de tal desenvolvimento, estudos sistematizados sobre as funções que os metais desenvolvem em organismos vivos tornaram-se essenciais. Assim como, o interesse por novas moléculas com características coordenantes, que estruturalmente modeladas, teriam o potencial de contribuir para a ação de fármacos.

Hidrazonas são exemplos de agentes complexantes bioativos com capacidade antimicrobica, anti-inflamatória, antibacteriana, antituberculosa, anticonvulsivante, anticoagulante, entre outras. Um grupo de moléculas bastante versáteis quanto à capacidade doadora e, portanto, bastante investigado na Química Bioinorgânica Medicinal.⁴⁻⁷

Compostos de coordenação de metais de transição, em particular de cobre(II), têm sido extensivamente investigados na Química Bioinorgânica Medicinal. O cobre é um elemento traço essencial nos seres vivos e relaciona-se diretamente a importantes reações biológicas de oxidação-redução. Seus complexos polinucleares têm chamado a atenção devido à relevância para o centro ativo de diversas metaloenzimas como cobre oxidases.

Dessa forma, estudos sobre a coordenação envolvendo centros metálicos de cobre com ligantes da classe hidrazonas se tornam significantes, sendo que o presente trabalho tem o intuito de desenvolver a síntese, caracterização e a análise

estrutural de complexos de cobre(II) com hidrazonas derivadas da 2,6-diacetilpiridina. Culminando na investigação sobre o tipo de coordenação do átomo de cobre e as estruturas supramoleculares formadas com relação às interações intramoleculares e intermoleculares.

1.1. HIDRAZONAS

Hidrazonas (figura 1.1) são moléculas extensivamente investigadas na literatura, classificam-se como bases de Schiff, iminas que possuem grupo hidrocarbíl sobre o átomo de nitrogênio $R_2C=NR'$ (IUPAC). São sintetizadas por meio da condensação quimiosseletiva de aldeídos ou cetonas com hidrazidas, seguida por eliminação de uma molécula de água.^{8,9}

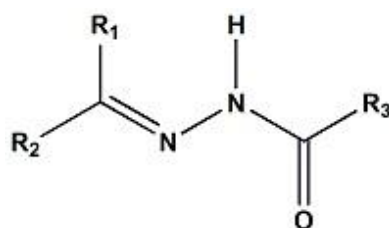


Figura 1.1. Estrutura genérica das hidrazonas. R_1 , R_2 e R_3 = grupos alquila ou arila.

Esses compostos são reconhecidos pela sua versatilidade quanto à coordenação com metais devido a fatores como: flexibilidade, ao assumir diferentes conformações, a possibilidade de tautomerismo, e podem ainda ter características diferenciadas ao atuar como ligante na forma neutra ou como um ânion.¹⁰

Além disso, também são visadas devido a sua já descrita ação biológica. Possuem atividade antibacterial, anticonvulsivante, analgésica, anti-inflamatória, antiplaquetária, anticoagulante, trombolítica entre outras. Sendo, portanto um grupo de moléculas bastante investigado pela Química Bioinorgânica Medicinal.¹¹⁻¹⁴

Em 2006, Gudasi *et al*, com o objetivo de estudar as propriedades estruturais dos compostos e as características coordenativas das hidrazonas, sintetizaram utilizando a 2,6-diacetilpirina-bis(aminobenzoil-hidrazona) (H_2dapa) complexos com metais de transição. Pode-se destacar um dos complexos de cádmio(II) (figura 1.2),

que foi preparado refluxando-se uma solução da hidrazona em clorofórmio com uma solução etanólica do sal de cádmio, obtendo-se monocristais pela técnica da evaporação lenta do solvente.¹⁵

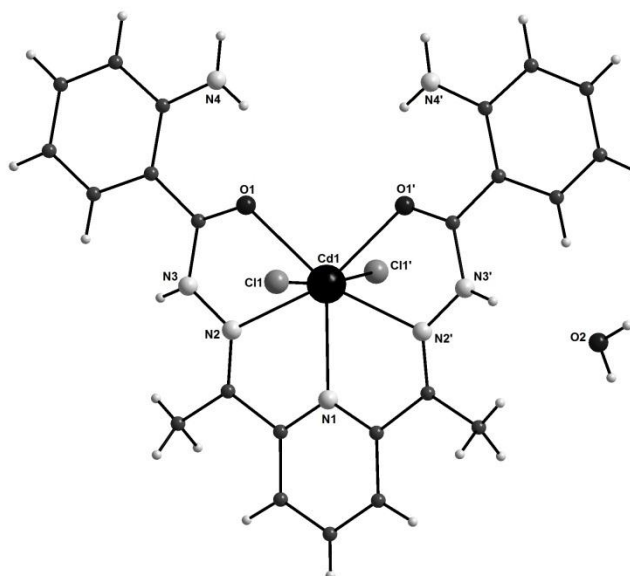


Figura 1.2. Representação da estrutura molecular do complexo $[Cd(H_2dapa)(Cl_2)] \cdot H_2O$.¹⁵

A estrutura simétrica do complexo foi solucionada por análise de difração de raios X de monocristais. O átomo de cádmio encontra-se inserido em um poliedro distorcido do tipo bipirâmide pentagonal, onde os átomos Cl1 e Cl1' estão nas posições axiais do poliedro e os átomos N1, N2, O1, N2', O1' ocupam as posições equatoriais, formando quatro anéis de cinco membros.

Ainda sobre a estrutura da figura 1.2, é relevante destacar que sua estrutura supramolecular é mantida por interações intermoleculares de hidrogênio estabelecidas devido à presença de moléculas de água como solvente de cristalização. Possuem também ligações de hidrogênio intramoleculares entre átomos de hidrogênios do grupo NH_2 e o átomo de oxigênio da carbonila, interações favorecidas ou justificadas pela conformação *syn* entre os grupos.

Como já mencionado, as hidrazonas possuem ação biológica, desta forma, Bottari e colaboradores estudaram dois complexos de níquel(II) com hidrazonas derivadas da 2,6-diacetilpirina e sua atividade contra a bactéria *Mycobacterium tuberculosis* causadora da tuberculose, doença infecciosa normalmente

pulmonar. Na figura 1.3a é demonstrada a estrutura solucionada pela análise de difração de raios X de monocristal de um dos complexos testados.¹⁶

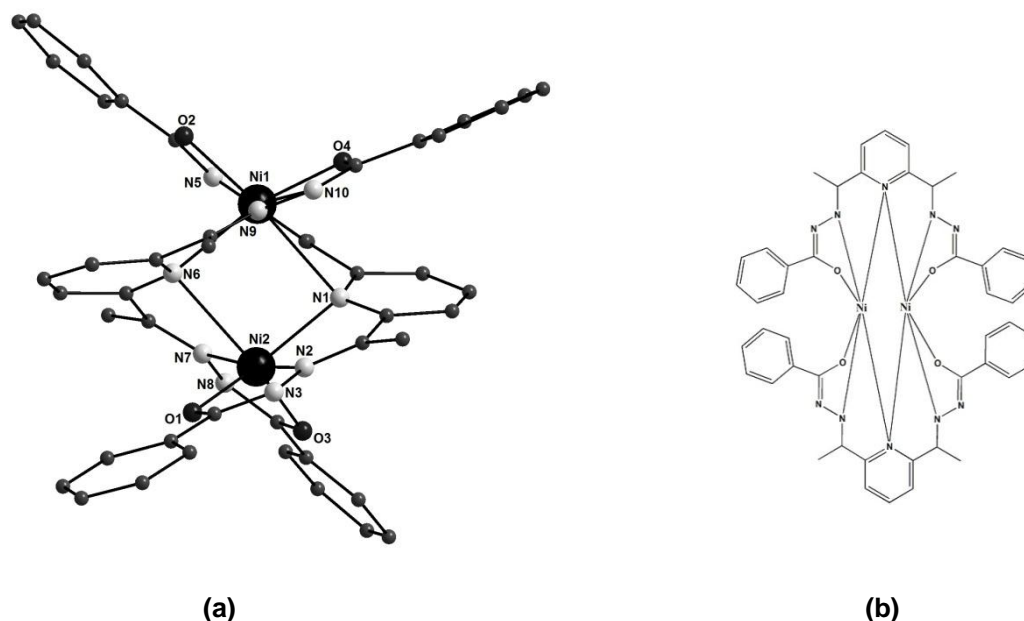


Figura 1.3. a) Representação da estrutura molecular do complexo 2,6-diacetilpirina bis(benzoil-hidrazona) níquel(II) com omissão dos hidrogênios para clareza da figura. (b) Esquema da coordenação no complexo.¹⁶

O complexo é binuclear, contendo dois átomos de níquel que não interagem entre si, cada um possui geometria octaédrica distorcida. Para melhor entendimento, está representado na figura 3.3(b) um esquema da coordenação do complexo. É interessante notar o comportamento da hidrazona com relação à sua coordenação: dos cinco átomos doadores disponíveis, três ligam-se ao Ni1 e dois ao Ni2, sendo o composto formado por duas moléculas de ligante.

O autor destaca ainda, que a coordenação realizada pelo ligante 2,6-diacetilpirina bis(benzoil-hidrazona) é vista como uma estratégia para melhorar o caráter lipofílico do composto já que ocorre um confinamento dos átomos polares na coordenação. Este comportamento é requerido para que haja uma melhor interação com os meios intracelulares, potencializando a atividade biológica.

Em 2005, Naskar e colaboradores dissertaram sobre a versatilidade das 2,6-diacetilpirina hidrazonas quanto à coordenação com átomo de manganês(II). Utilizando-se um pré-ligante dissustituído com disponibilidade de cinco sítios coordenativos, foi obtido, por recristalização do produto em dimetilformamida, o

complexo $[\text{Mn}(\text{datpS}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMF}$ com projeção molecular e estrutural representada na figura 1.4.¹⁷

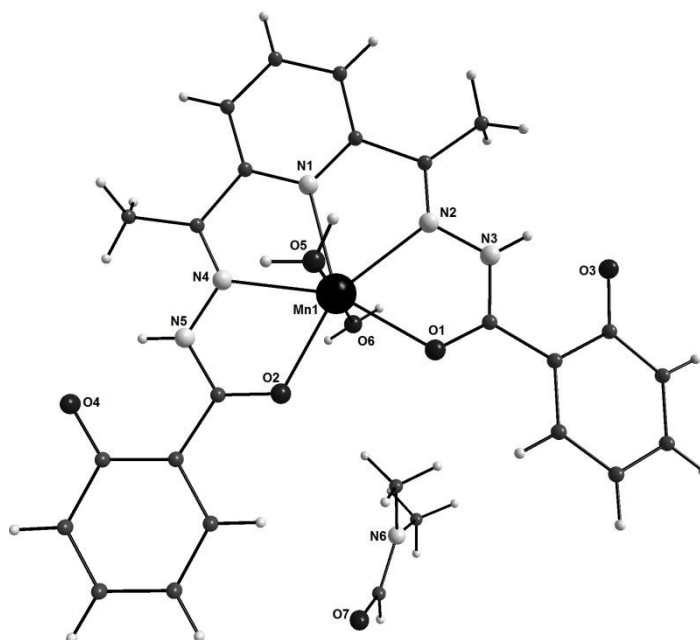


Figura 1.4. Representação da estrutura molecular do complexo $[\text{Mn}(\text{datpS}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMF}$.¹⁷

Sua estrutura cristalina revela que a hidrazona atua de forma pentadentada, doadora do tipo ONNNO. Encontra-se duplamente desprotonada, resultando em uma molécula neutra com o átomo de manganês no estado de oxidação (+2). Na estrutura o átomo de Mn(II) possui número de coordenação igual a sete, está em uma esfera de coordenação do tipo bipirâmide pentagonal, com os cinco átomos doadores ONNNO no plano basal e duas moléculas de água ocupando o topo das pirâmides.

Por fim, é importante também destacar na análise do complexo, as interações existentes no arranjo supramolecular. São elas de natureza intramolecular, do tipo ligações de hidrogênio entre os grupos fenolatos e os respectivos hidrogênios das amidas. E intermolecularmente, entre os átomos de hidrogênio das moléculas de água ligadas diretamente ao manganês de complexos adjacentes.

1.2. COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE COBRE(II)

O cobre possui química de coordenação bastante estudada, nos complexos o átomo de cobre(II) pode estar inserido em diferentes poliedros coordenativos. Esse metal normalmente possui número de coordenação variando de quatro a seis que resulta na formação dos seguintes poliedros: quadrado-planar, tetraédricos, piramidal de base quadrada, bipirâmidal trigonal ou octaédrica. Os compostos de cobre são excessivamente utilizados para síntese de complexos metálicos, principalmente devido a acessibilidade dos seus derivados quanto à disponibilidade e preço.¹⁸

Em um estudo, Mangia *et al* (1974), descreveram as propriedades espectroscópicas e análise de estrutura de um complexo de cobre(II) com uma hidrazona denominada 2,6-diacetilpiridina-bis(picolino-hidrazona) (H₂DIP).¹⁹

Os cristais obtidos cristalizam no sistema monoclinico e grupo espacial $P2_1/n$. Na figura 1.5 encontra-se a representação estrutural e molecular do complexo [Cu₂(DIP)Cl₂].H₂O, revelando o comportamento octadentado do ligante e a presença de dois átomos de cobre não equivalentes nomeados como Cu1 e Cu2.

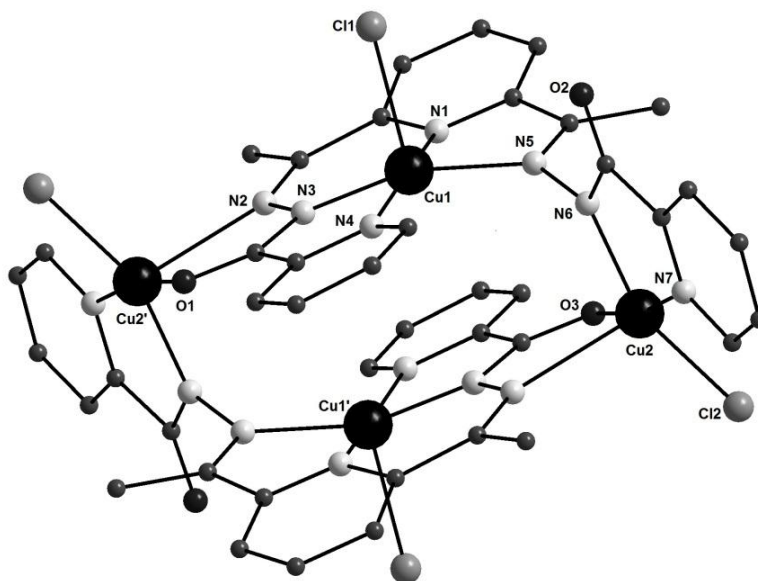


Figura 1.5. Representação da estrutura molecular do complexo [Cu₂(DIP) Cl₂].H₂O com omissão dos átomos de hidrogênios e da molécula de água para melhor clareza da figura.¹⁹

Ambos os átomos de cobre possuem geometria coordenativa piramidal de base quadrada, para o Cu1 temos o átomo Cl1 apical e base formada por nitrogênios, em contrapartida, para Cu2 a posição apical da pirâmide é ocupada pelo átomo de nitrogênio da imina, e a base quadrada é formada por um átomo de cloro, dois nitrogênios e um oxigênio.

Posteriormente, em 1996, Ianelli e colaboradores propuseram uma investigação estrutural de um composto de coordenação de cobre(II). O complexo denominado diaqua-(2,6diacetilpirina-bis(acetil-hidrazona))-cobre(II)-dinitrato monohidratado está representado na figura 1.6. É possível notar que a utilização de ligantes planares pentadentados vem a favorecer a geometria bipirâmidal de base pentagonal para o centro metálico, assim como a presença de grupos como o nitrato que serão contra íons na unidade assimétrica.²⁰

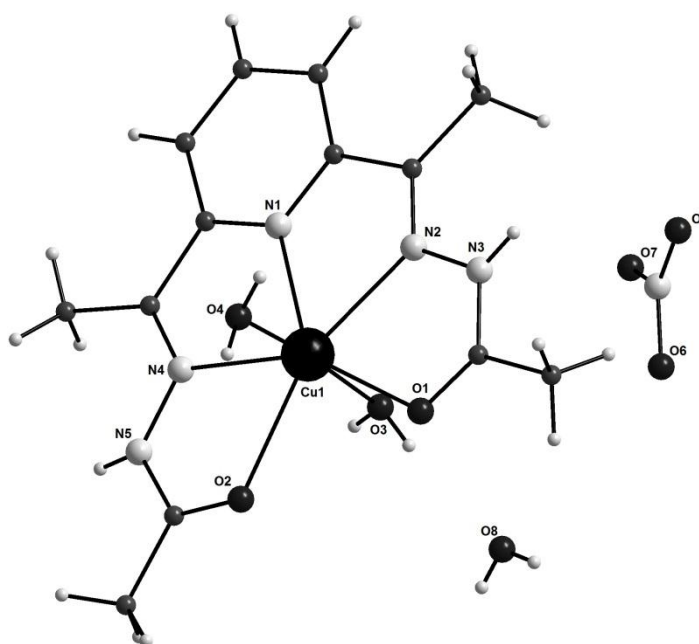


Figura 1.6. Representação da estrutura molecular do composto $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dapa})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.²⁰

Na figura 1.7 está representado o poliedro bipirâmide de base pentagonal ilustrando a geometria do centro metálico.

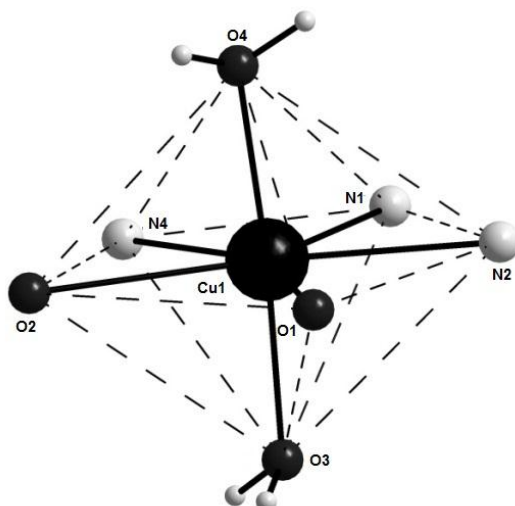


Figura 1.7. Representação do poliedro de coordenação para o complexo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dapa})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$.²⁰

É interessante também destacar o trabalho de Andjelkovic *et al*, relatado em 1999, que traz uma discussão da estrutura cristalina e molecular do complexo pentacoordenado de cobre(II) com a 2,6-diacetilpiridina-bis(1-metoxicarbonilmetil-hidrazona) (figura 1.8).²¹

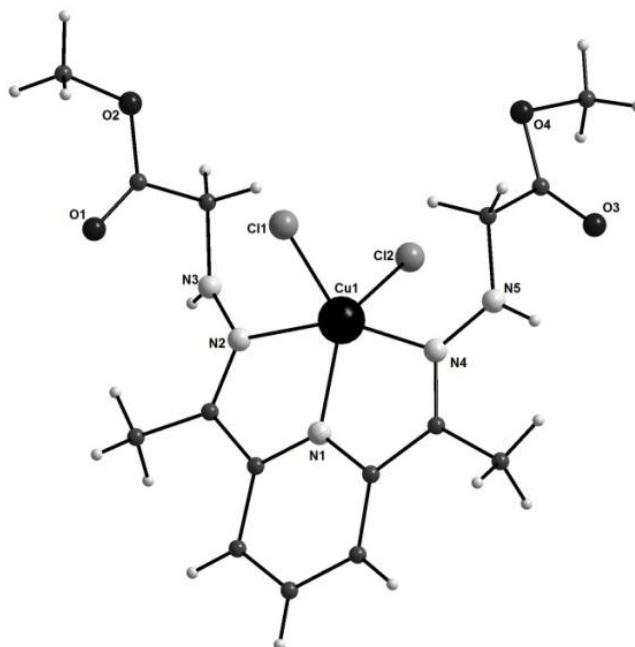


Figura 1.8. Representação da estrutura molecular do complexo $[\text{CuCl}_2(\text{L})]$, L = 2,6-diacetilpiridina-bis(1-metoxicarbonilmetil-hidrazona).²¹

Na estrutura monomérica o pré-ligante utilizado possui disponibilidade de nove sítios coordenativos e o átomo de cobre liga-se com apenas cinco deles. Assim, o átomo de cobre forma com os átomos ligados um poliedro distorcido do tipo bipirâmide trigonal (figura 1.9), visto que na estrutura os comprimentos Cu-Cl são relativamente semelhantes e os átomos N1, Cl1 e Cl2 são quase coplanares. O autor destaca também que contrariando a teoria da “estabilização por efeito quelato” os oxigênios dos ésteres não estão coordenados ao centro metálico.

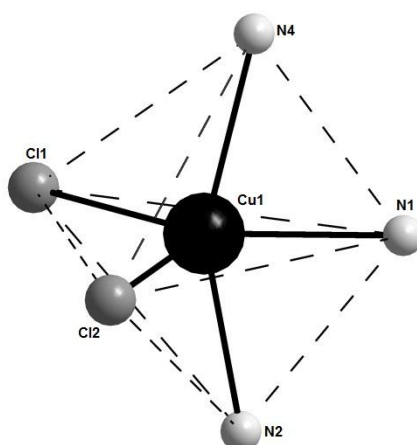


Figura 1.9. Representação do poliedro de coordenação do complexo $[CuCl_2(L)]$.²¹

Um estudo também notável é o de Koziol e colaboradores (2006), que descreve a caracterização estrutural de compostos de coordenação de cobre obtidos com os mesmos reagentes, porém com condições reacionais diferenciadas. Em suma, o grupo primeiro estudou a reação de 2,6-diacetilpirina, cloreto de cobre e cloridrato de semicarbazidas em pH 1,95, 4,95, 7,0.²²

Nas respectivas condições eles obtiveram três diferentes produtos: na figura 1.10 o (2-acetilsemicarbazona-3-hidroxilo-6-acetilpiridina) cloro cobre(II) hemihidratado (1), na figura 1.11 um dímero bis(2,6-diacetilpiridinasemicarbazona) cloro cobre(I) (2) e na figura 1.12 outra estrutura dimérica denominada bis(2,6diacetilpiridinasemicarbazona) cobre(II) (3).

A projeção estrutural em 1.10 revela uma estrutura em que o metal está em um ambiente do tipo quadrado planar com uma molécula de água na posição apical. Sendo bastante interessante notar que o nitrogênio piridínico não se coordena ao

metal, o que pode ser explicado pela existência de apenas um grupo semicarbazonas e pela possível protonação do nitrogênio.

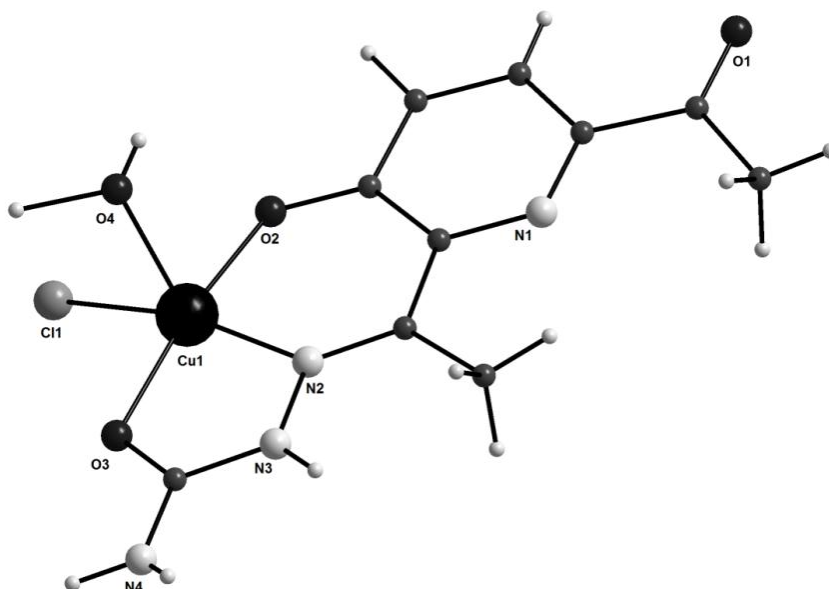


Figura 1.10. Representação da estrutura molecular do complexo (1).²²

Na espécie (2), figura 1.11, o ligante é pentadentado e surpreendentemente não forma uma estrutura planar, formando um dímero com a distância Cu1-Cu2 igual a 2,867 Å. Nessa estrutura, é sugerido ao átomo de cobre um estado de oxidação (+1) e comprovado pelo balanço de cargas do complexo: um íon cloreto e as moléculas de semicarbazonas protonadas. Como se observa na figura 1.11, a geometria é tetraédrica distorcida ao redor de cada átomo do metal.

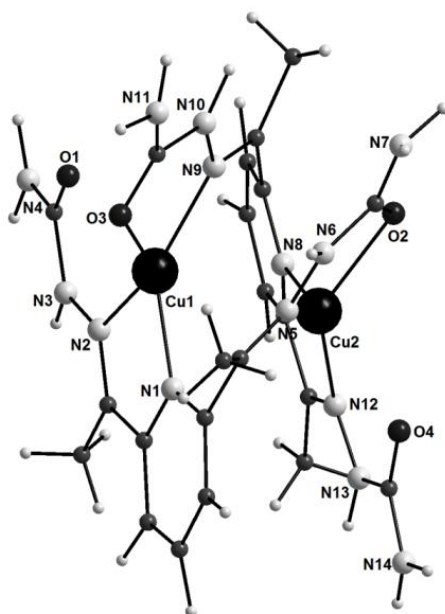


Figura 1.11. Representação da estrutura molecular do complexo (2).²²

No dímero formado em pH neutro (figura 1.12), o ligante possui os “braços” torcidos em direções opostas em relação a piridina. Os dados da análise de difração de raios X evidenciam que não há interação entre os metais, sendo a distância Cu1-Cu2 igual a 3,256 Å, maior que a soma dos raios de van der Waals (raio do cobre = 1,40 Å). Cada metal está ligado a cinco átomos resultando novamente em uma geometria piramidal com base quadrada, sendo o O3 apical e uma base formada por N1, N2, O1 e N12, para o Cu1.

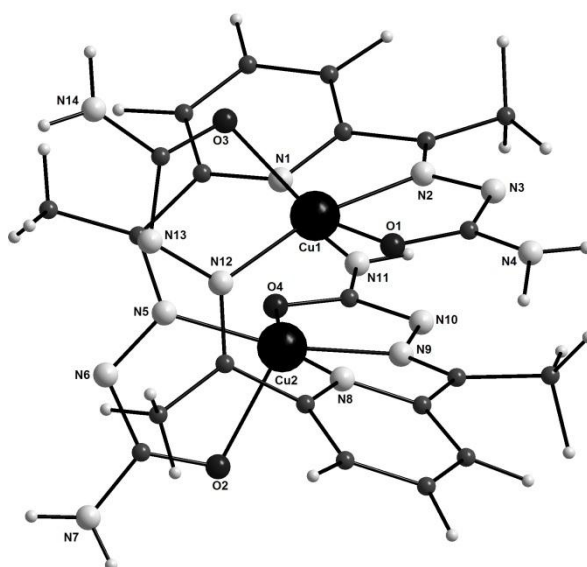


Figura 1.12. Representação da estrutura molecular do complexo (3).²²

Destaca-se ainda uma quarta estrutura (4) (figura 1.13a) da reação do composto (1) com cloridrato de semicarbazidas e um quinto composto (5), da reação com semicarbazidas e cloreto de cobre(II) representado na figura 1.13b.

Interessante na estrutura (figura 1.13a) é que o metal troca a coordenação via átomo de oxigênio do anel e passa a ligar-se ao átomo de nitrogênio da piridina, provavelmente devido à modificação na propriedade doadora do ligante.

O dímero em 3.13b possui uma ponte de cloro, o átomo de cobre forma um poliedro piramidal de base quadrada com a ponte de cloro coordenando-se a cinco sítios, o ligante encontra-se com os “braços” torcidos e monodesprotonado.

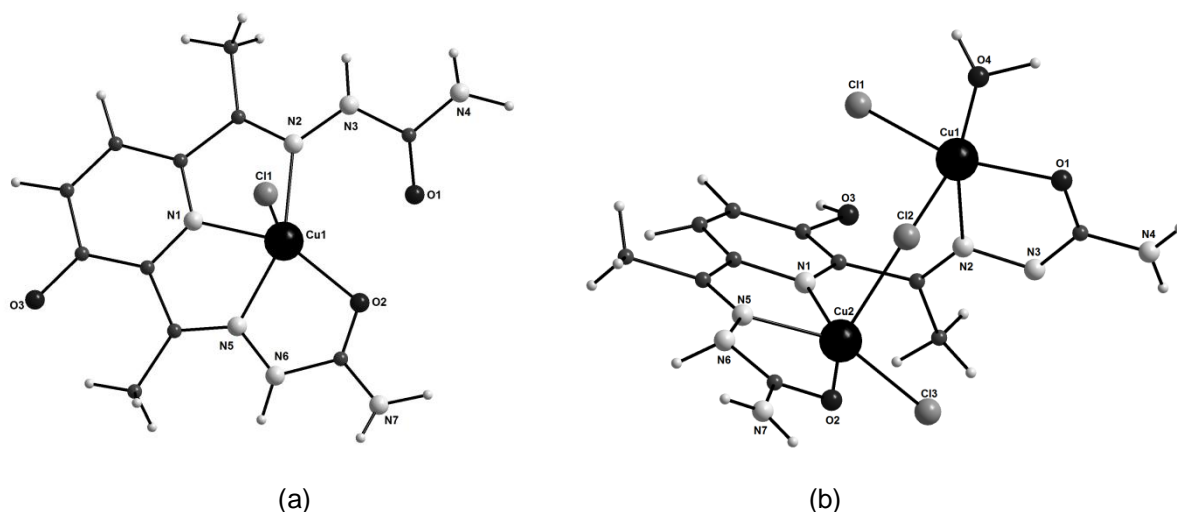


Figura 1.13. (a) Representação da estrutura molecular do complexo (4), (b) Representação da estrutura molecular do complexo (5).²²

A estrutura representada na figura 1.14 foi destacada por Kong *et al* (2009) em um breve estudo voltado para a descrição cristalográfica.²³

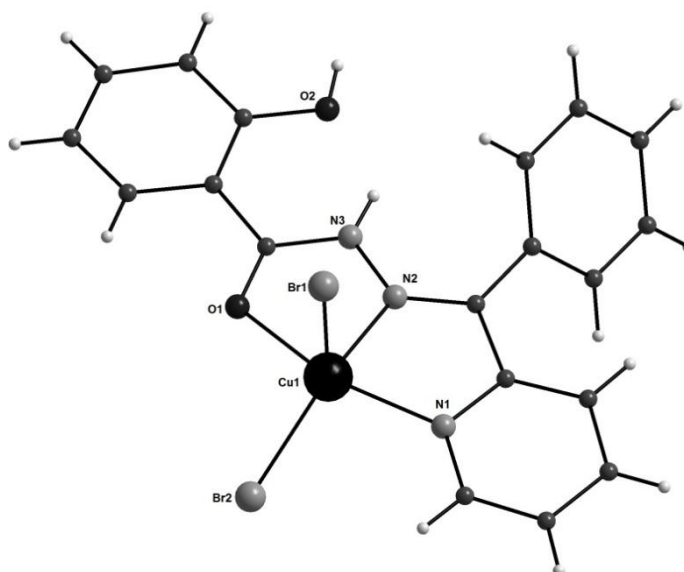


Figura 1.14. Representação da estrutura molecular do complexo dibromo (2-hidroxi-N-(fenil (2-piridil) metileno) benzidrazida) cobre(II).²³

Os monocristais foram obtidos da reação direta em metanol entre o ligante e brometo de cobre(II) hidratado, cristalizam no sistema monoclinico com constante de cela igual a $97,624^\circ$ e grupo espacial $P2_1/n$. A determinação dos parâmetros cristalográficos revelam que a estrutura tem “z” igual a 4, ou seja, a cela unitária é formada por quatro unidades assimétricas.

E, o último exemplo de compostos de coordenação com cobre(II), destaca-se o complexo com a 2-(benzoilpiridina)-saliciol-hidrazona (H_2BPSH) sintetizado e caracterizado por Shit e colaboradores em 2009. A análise por difração de raios X de monocristais revelam que a estrutura é composta de íons $[Cu(H_2BPSH)(BPSH)]^+$ e ClO_4^- e duas moléculas de água que foram omitidas na projeção estrutural da figura 1.15.²⁴

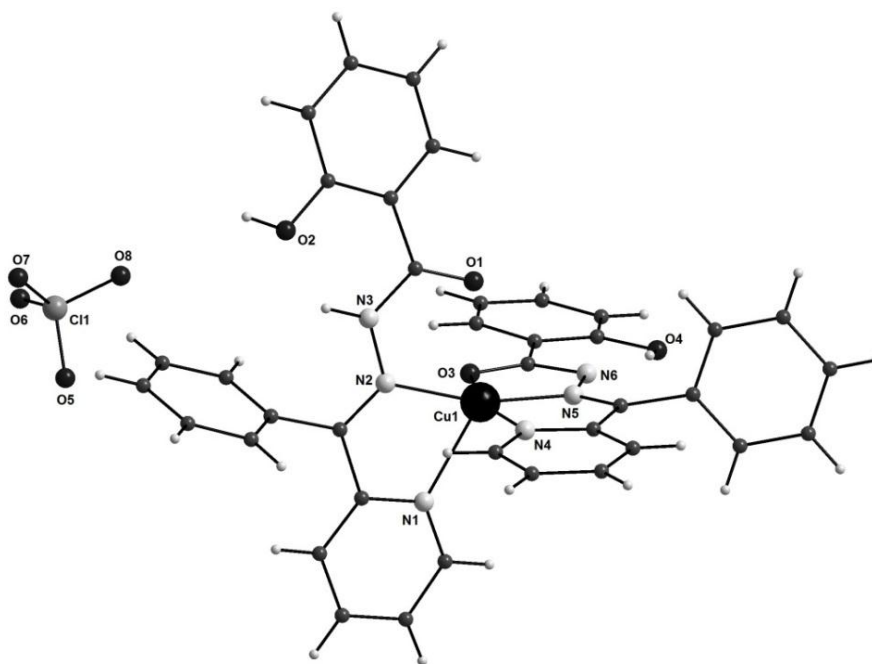


Figura 1.15. Representação da estrutura molecular do complexo $[\text{Cu}(\text{HBPSH})(\text{BPSH})]\text{ClO}_4$.²⁴

O átomo de cobre possui geometria pirâmide de base quadrada com o N1 na posição apical, está ligado a cinco sítios provenientes de duas moléculas de ligante (figura 1.16). Sendo que cada molécula do ligante coordena-se com o metal de forma diferente, uma atua como bidentada doadora do tipo NN e a segunda molécula é NNO doadora, atuando de forma tridentada. É relevante também ressaltar que um ligante encontra-se neutro e o outro monodesprotonado.

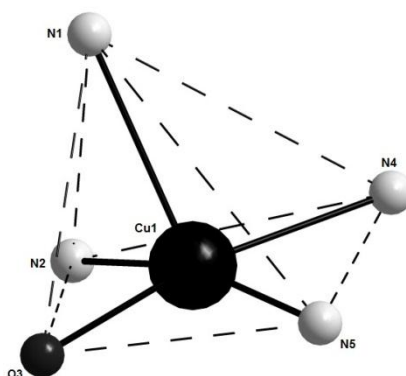


Figura 1.16. Representação do poliedro de coordenação para o complexo $[\text{Cu}(\text{HBPSH})(\text{BPSH})]\text{ClO}_4$.²⁴

2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo geral a síntese e a caracterização de novos complexos de cobre com hidrazonas agentes complexantes polidentados e bioativos. Primordialmente esteve centrado na obtenção de produtos cristalinos para realização da análise estrutural por difração de raios X de monocristal.

Por conseguinte, os objetivos específicos são:

- I. Sintetizar pré-ligantes do tipo hidrazonas polidentadas e complexos de cobre(II) com estes ligantes;
- II. Caracterizar e elucidar estruturalmente os complexos formados, através da análise cristalina e molecular, por difração de raios X de monocristais;
- III. Caracterizar os compostos obtidos por análises elementares e espectroscópicas;
- IV. Investigar estruturalmente os diferentes compostos de coordenação obtidos com relação às formas de coordenação do centro metálico;
- V. Investigar as interações presentes nos complexos na formação de possíveis arranjos supramoleculares;
- VI. Determinar as características estruturais das moléculas como parâmetros de cela unitária e grupos espaciais.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1.1. Reagentes e Solventes

Os reagentes utilizados para preparação dos agentes complexantes são:

- 2,6-Diacetilpirina
- Benzoil-hidrazida
- 2-Aminobenzoil-hidrazida
- Isoniazida

Estes foram adquiridos da Sigma-Aldrich, os sais de cobre utilizados para a obtenção dos complexos metálicos também foram adquiridos da Sigma-Aldrich, são eles:

- Cloreto de Cobre(II) - $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- Brometo de Cobre(II) - CuBr_2
- Fluoreto de Cobre(II) - CuF_2
- Acetilacetato de Cobre(II) - $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$

Os solventes utilizados nas reações de condensação, complexação e recristalização foram adquiridos da Vetec, e estão listados abaixo:

- Álcool Etilico - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
- Álcool Metílico - CH_2OH
- Acetonitrila - CH_3CN
- Dimetilformamida (DMF) - $(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{H}$

Os materiais utilizados não necessitam de purificação prévia, apenas de armazenamento e manuseio adequados.

3.1.2. Difração de Raios X

As coletas dos dados de difração de raios X dos complexos metálicos foram realizadas em um difratômetro SMART APEX II CCD (Charge Coupled Device Detector – Bruker) com monocromador de grafite que possui fonte de radiação $\text{Mo-K}\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$), a temperatura ambiente (20°C). (UnB-IQ)

Para a determinação dos parâmetros da cela dos complexos metálicos analisados foram coletadas três matrizes de doze imagens, estas são avaliadas e refinadas para a obtenção dados da cela unitária correspondente para a análise.

As estruturas (1), (2), (3) e (5) foram solucionadas empregando-se métodos diretos através do programa SHELXS-97 (Sheldrick, 2008) através do programa Bruker APEX II. E a estrutura (4) foi solucionada utilizando-se o programa SHELXS-97 no WingX. Os refinamentos foram realizados no programa SHELXL-97 (Sheldrick, 2008) com base nos quadrados dos fatores estruturais (F^2) e na técnica da matriz completa/mínimos quadrados.²⁵⁻²⁷

Os átomos não hidrogenóides foram encontrados através de sucessivas diferenças de Fourier e refinados com parâmetros anisotrópicos. Os átomos de hidrogênio foram refinados isotropicamente na forma de grupos vinculados geometricamente aos respectivos átomos não hidrogenóides.

Para ilustração das estruturas foram feitas projeções gráficas utilizando-se os programas ORTEP-3 e DIAMOND.^{28,29}

Nas tabelas 4.2, 4.4, 4.6, 4.9, 4.12 apresentadas na parte 4 (Resultados e Discussões) é demonstrado as informações da coleta de dados e refinamento das estruturas cristalinas dos complexos metálicos obtidos e os relatórios completos da análise encontram-se no anexo I.

3.1.3. Espectroscopia Vibracional de Infravermelho

Os espectros de absorção de infravermelho foram obtidos no espectrofotômetro FT-IR Varian 640 na região de 4000 a 400 cm^{-1} . As amostras foram analisadas na forma sólida preparando-se pastilhas com brometo de potássio na proporção aproximada de 1,0 mg de composto para 100,0 mg de KBr.

Os espectros com a atribuição das bandas mais características dos agentes complexantes e de seus complexos com cobre(II) podem ser observados na parte 4 (Resultados e Discussões).

3.1.4. Microanálise Elementar (CHN)

Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos agentes complexantes e dos complexos metálicos foram determinados em um aparelho Perkin Elmer/ Series II 2400 analyser que utiliza acetanilida como padrão.

3.1.5. Fluorescência de raios X/EDX

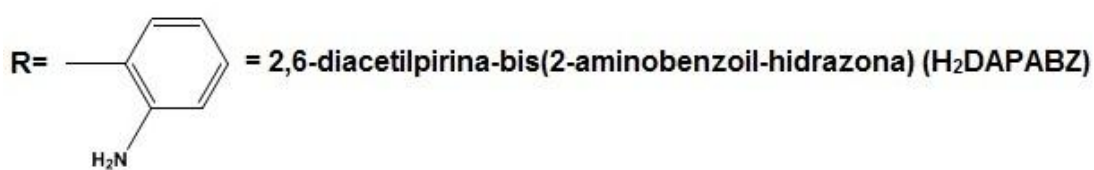
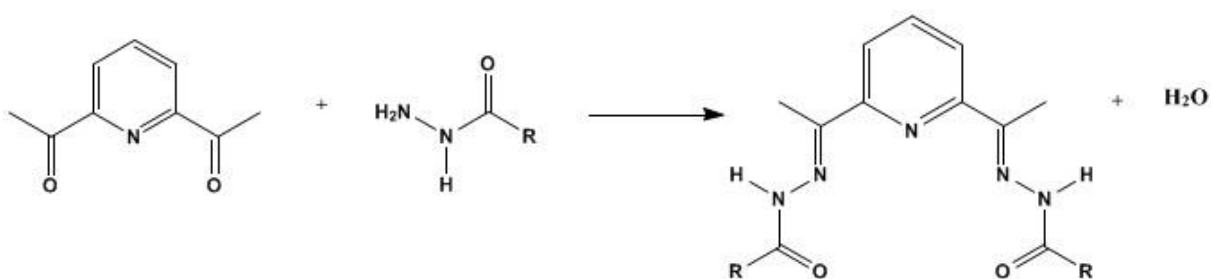
A determinação dos teores de cobre, bromo e cloro nos complexos metálicos foi feita em um Espectrômetro de Fluorescência de raio X - Shimadzu Energy Dispersion – Rayny Series EDX-720.

3.1.6. Ponto de fusão (p.f.)

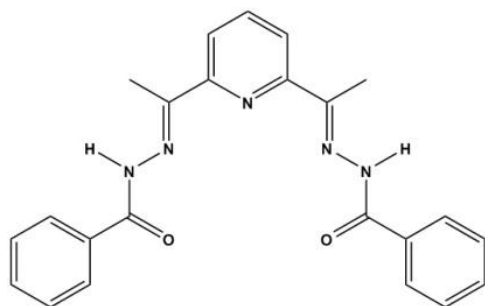
Os valores dos pontos de fusão dos pré-ligantes e dos complexos metálicos foram determinados em um aparelho digital MQAPF-302- da Micro Química.

3.2 SÍNTESE DOS AGENTES COMPLEXANTES

Os agentes complexantes utilizados são bases de Schiff com síntese já descrita na literatura. São obtidas através da reação de condensação quimiosseletiva entre hidrazidas e aldeídos ou cetonas eliminando formando as respectivas hidrazonas. Todos os agentes complexantes utilizados neste trabalho são derivados da dicetona 2,6-diacetilpiridina como representado no esquema abaixo.³⁰⁻³²

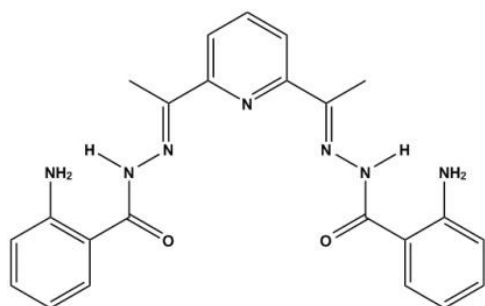


3.2.1. Síntese do agente complexante 2,6-diacetilpiridina-bis(benzoil-hidrazona) - H₂DAPBZ



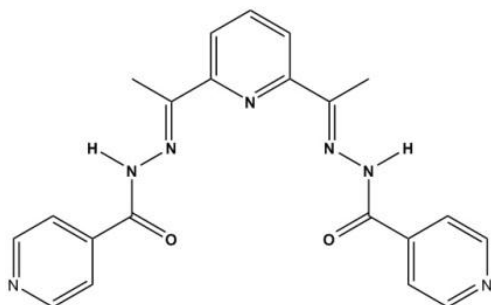
Em um balão foi dissolvido 2mmol de 2,6-diacetilpiridina em 10mL de etanol, e em seguida adicionou-se uma solução de benzoil-hidrazida (4mmol em 10 mL de etanol) e 10 mL de H₂O. A solução reacional incolor foi refluxada por 3 horas. O produto branco precipita após 24 horas de repouso que em seguida foi filtrado, seco e caracterizado. Rendimento: 88%. Ponto de Fusão: 147-149°C. Análise elementar, valores encontrados (%): C 66,21, H 5,41, N 19,15 e valores calculados: C 69,16, H 5,3, N 17,53.

3.2.2. Síntese do composto 2,6-diacetilpirina-bis(2-aminobenzoil-hidrazona) - H₂DAPABZ



Uma solução etanólica de aminobenzoil-hidrazona (4mmol em 10mL de etanol) foi adicionada a uma solução de 2,6-diacetilpirina (2mmol) em um balão e deixada em refluxo por 3 horas. Obteve-se um pó amarelo claro que foi filtrado, seco e caracterizado. Rendimento: 75%. Ponto de Fusão: 156-158°C. Análise elementar, valores encontrados (%): C 62,10, H 4,87, N 19,24 e valores calculados (%): C 64,31, H 5,40, N 22,84.

3.2.3. Síntese do composto 2,6-diacetilpirina-bis(isoniazona) - H₂DAPISH



2mmol de 2,6-diacetilpiridina foi dissolvido em 20mL de etanol dentro de um balão, em seguida adiciona-se uma solução de isoniazida (4mmol em 10mL de etanol) e 10mL de água. A mistura reacional foi deixada sob refluxo por 3h. Obteve-se um precipitado branco, que foi filtrado seco e caracterizado. Rendimento: 79%. Ponto de Fusão: 171-172°C. Análise elementar, valores encontrados (%): C 60,82, H 3,51, N 21,18 e valores calculados (%): C 62,82, H 4,77, N 24,43.

3.3 SÍNTESES DOS COMPLEXOS

3.3.1. Síntese do complexo [CuCl₂(H₂DAPBZ)]·H₂O, (1)

Dissolveu-se o pré-ligante H₂DATPBZ (0,1mmol) em 10mL de acetonitrila, colocou-se a solução sob agitação, em seguida adiciona-se ao balão uma solução de 0,1 mmol de cloreto de cobre(II) hidratado em aproximadamente 10mL de acetonitrila. A solução reacional foi agitada por 3 horas, possui coloração verde, sem precipitado. Os cristais verdes foram obtidos diretamente da solução mãe por evaporação lenta a baixa temperatura após alguns dias. Rendimento: 74% (41mg). Ponto de Fusão: 182,7-183,4°C. Análise elementar, valores encontrados (%): C 48,77, H 3,9, N 12,45 e valores calculados (%): C 50,05, H 4,20, N 12,69. FRX/EDX, valores encontrados (%): Cl 14,41, Cu 11,76 e valores calculados (%): Cl 12,85, Cu 11,51.

3.3.2. Síntese do composto $[\text{CuBr}_2(\text{H}_2\text{DAPBZ})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, (2)

Em um balão foi adicionado uma solução de H_2DAPBZ (0,1mmol) em 10mL de CH_3CN , após dissolução total do pré-ligante posto sob agitação é adicionada ao balão uma solução de CuBr_2 (0,1mmol em 10mL de acetonitrila. A solução reacional límpida de cor verde, sem precipitado, sendo colocada sob agitação por 3 horas. Monocristais verdes foram obtidos da solução mãe por evaporação lenta do solvente após alguns dias com temperatura baixa. Rendimento: 55% (35 mg). Ponto de Fusão: 193,3-195,1°C; Análise elementar, valores encontrados (%): C 42,77, H 3,62, N 12,01 e valores calculados (%): C 43,11, H 3,62, N 10,93. FRX/EDX, valores encontrados (%): Br 24,83, Cu 9,27 e valores calculados (%): Br 24,94, Cu 9,92.

3.3.3. Síntese do complexo $[\{\text{Cu}(\text{DAPBZ})\}_2]\cdot 2\text{DMF}$, (3)

A uma solução do pré-ligante H_2DAPBZ (0,1mmol em 10mL de MeOH) dissolvida sob refluxo foi adicionado uma solução metanólica de $\text{CuF}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (0,1mmol). A mistura reacional tem cor verde musgo e foi refluxada (80°C) por 2 horas. Ao final do tempo a solução foi filtrada e o precipitado marrom esverdeado foi recristalizado em dimetilformamida a quente. Monocristais marrons foram obtidos da recristalização após evaporação do solvente a temperatura ambiente, em aproximadamente dois dias. Rendimento: 61%. Ponto de Fusão: decompõe em 320,1°C. Análise elementar, valores encontrados (%): C 55,66, H 3,65, N 16,94 e valores calculados (%): C 58,47, H 4,91, N 15,74. FRX/EDX, valores encontrados (%): Cu 14,76 e valores calculados (%): Cu 11,90.

3.3.4. Síntese do complexo $[\{\text{Cu}(\text{DAPABZ})\}_2]\cdot 2\text{DMF}$, (4)

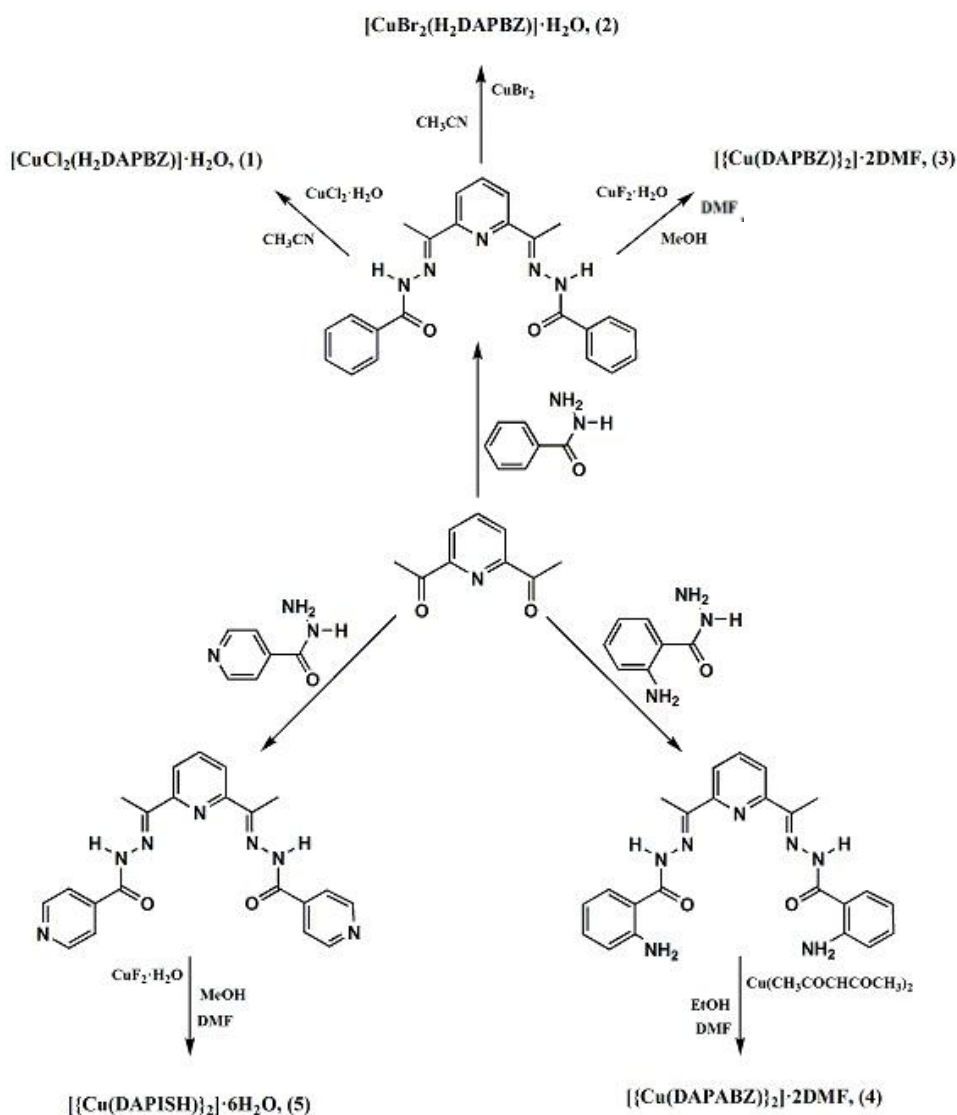
Misturou-se sob refluxo (80°C) uma solução etanólica de acetilacetonato de cobre(II) (0,1mmol em 10mL de EtOH) com uma solução de pré-ligante DAPABZ (0,1 mmol em 15mL de EtOH). A mistura reacional marrom foi refluxada por 2 horas e o precipitado verde claro filtrado foi redissolvido em dimetilformamida (DMF) sob aquecimento. Monocristais marrons escuros são obtidos da recristalização em DMF por evaporação do solvente a temperatura ambiente. Rendimento: 56% (31,6mg). Ponto de Fusão: decompõe em 308,7°C. Análise elementar, valores encontrados (%): C 53,74, H 4,59, N 15,83 e valores calculados (%): C 55,36, H 5,00, N 19,86. FRX/EDX, valores encontrados (%): Cu 15,33 e valores calculados (%): Cu 11,26.

3.3.5. Síntese do composto $[\{\text{Cu}(\text{DATPISH})\}_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (5)

Dissolveu-se o pré-ligante H_2DATISH (0,1mmol) em 10mL de metanol, colocando a solução sob refluxo, em seguida adiciona-se ao balão uma solução de 0,1 mmol de CuF_2 hidratado em aproximadamente 10mL de metanol. A solução reacional foi agitada por 2 horas, possui coloração amarronzada com precipitado. Os cristais marrons escuros foram obtidos da solução de recristalização do precipitado em dimetilformamida, após evaporação do solvente a temperatura ambiente. Rendimento: 55,8% (16,8 mg). Ponto de Fusão: decompõe em 316,3°C. Análise elementar, valores encontrados (%): C 39,93, H 4,36, N 18,63 e valores calculados (%): C 37,80, H 4,44, N 17,63. FRX/EDX, valores encontrados (%): Cu 13,33 e valores calculados (%): Cu 11,26.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste trabalho são apresentadas cinco diferentes estruturas cristalinas obtidas a partir de três pré-ligantes hidrazonas derivadas da 2,6 diacetilpiridina. Todas as estruturas cristalinas foram caracterizadas por análises de ponto de fusão, microanálise elementar, espectroscopia vibracional de infravermelho, fluorescência de raios X por energia dispersiva e difração de raios X de monocristal. O esquema 4.1 ilustra a obtenção dos pré-ligantes e dos complexos metálicos que serão apresentados e discutidos posteriormente.



Esquema 4.1. Representação esquemática da obtenção dos pré-ligantes e complexos de cobre(II) derivados da 2,6-diacetilpiridina.

4.1. Determinação e discussão da estrutura cristalina e molecular dos compostos $[\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{DATPBZ})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, (1) e $[\text{CuBr}_2(\text{H}_2\text{DATPBZ})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, (2)

Os dados coletados na análise de difração de raios X revelam que os complexos $[\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{DATPBZ})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, (1) e $[\text{CuBr}_2(\text{H}_2\text{DATPBZ})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, (2) cristalizam no sistema ortorrômbico, grupo espacial $P2_12_12_1$ (nº 19 – *International Tables for Crystallography*)³³, de simetria de Laue 2/m e a cela unitária de cada complexo é formado por quatro unidades assimétricas ($z=4$).

Para os complexos (1) e (2) a parte assimétrica é constituída exatamente pela fórmula elementar sendo a cela unitária formada por quatro moléculas. As estruturas possuem ainda, uma molécula de água como solvatos de cristalização que foi omitidas da representação por motivo de clareza.

A figura 4.1 representa a projeção ORTEP do composto (1) juntamente com o esquema de numeração dos átomos.

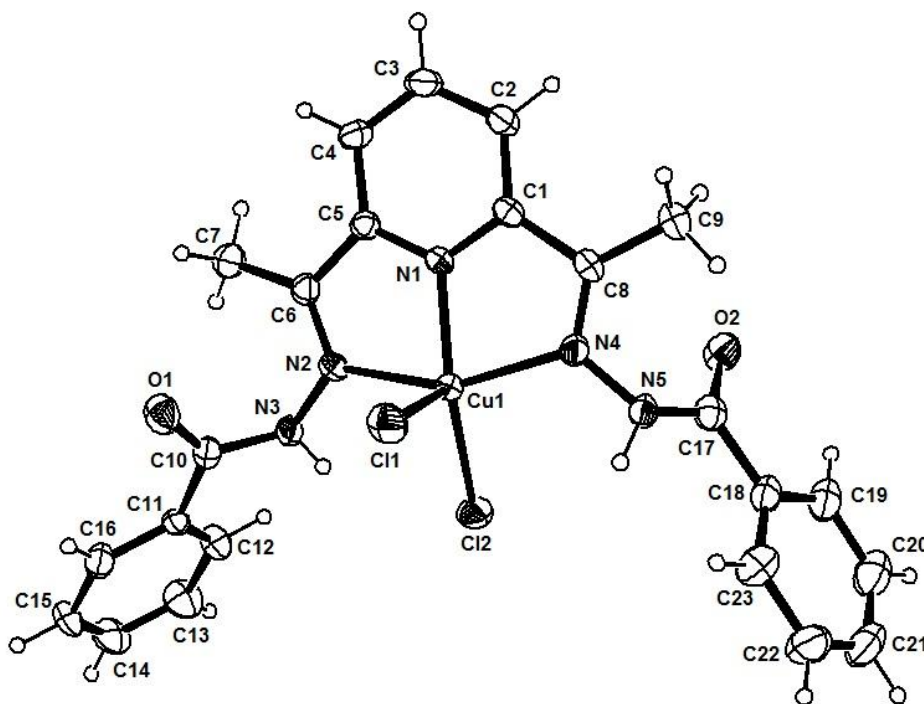


Figura 4.1. Diagrama ORTEP do complexo (1). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30%. A molécula de água presente na estrutura foi omitida para melhor clareza da figura.

Para o complexo **(1)** o ligante duplamente protonado utiliza três dos seus cinco sítios disponíveis, coordenando-se ao íon Cu(II) por um nitrogênio piridínico e dois nitrogênios imínicos da hidrazona. Desta maneira é formado dois anéis quelatos de cinco membros que são quase planares. O cobre completa seu número de coordenação igual a cinco ligando-se a dois íons cloretos, resultando em um complexo neutro, com o cobre no estado de oxidação (+2).

Com o número de coordenação igual a cinco, o metal possui geometria do tipo piramidal de base quadrada, onde os átomos N1 N2 N4 e Cl2 formam a base quadrada e o íon cloreto (Cl1) ocupa a posição apical da pirâmide. Com os ângulos N1-Cu1-N2 de $77,56(1)^\circ$, N2-Cu1-Cl2 igual a $95,92(8)^\circ$, N1-Cu1-N4 de $78,04(1)^\circ$, N4-Cu1-Cl2 igual a $102,07(9)^\circ$ o poliedro formado encontra-se distorcido. Sendo esses valores coerentes com uma estrutura na qual o metal possui igual coordenação descrita na literatura por Andjelkovic e colaboradores (Pág. 8), com os ângulos N1-Cu1-N2 de $78,4(2)^\circ$, N2-Cu1-Cl2 igual a $95,67(8)^\circ$, N1-Cu1-N4 de $77,9(2)^\circ$, N4-Cu1-Cl2 igual a $99,96(9)^\circ$.²¹

Na figura 4.2 encontra-se a representação da célula unitária ortorrômbica preenchida pelas unidades assimétricas do composto **(1)** de acordo com o seu grupo espacial $P2_12_12_1$ nos eixos *bc*. A representação referenciada da *International Tables for Crystallography* demonstra os elementos de simetria que correspondem ao grupo espacial do composto em questão. O grupo espacial $P2_12_12_1$ possui eixos de rotação-translação paralelos aos três eixos cristalográficos.

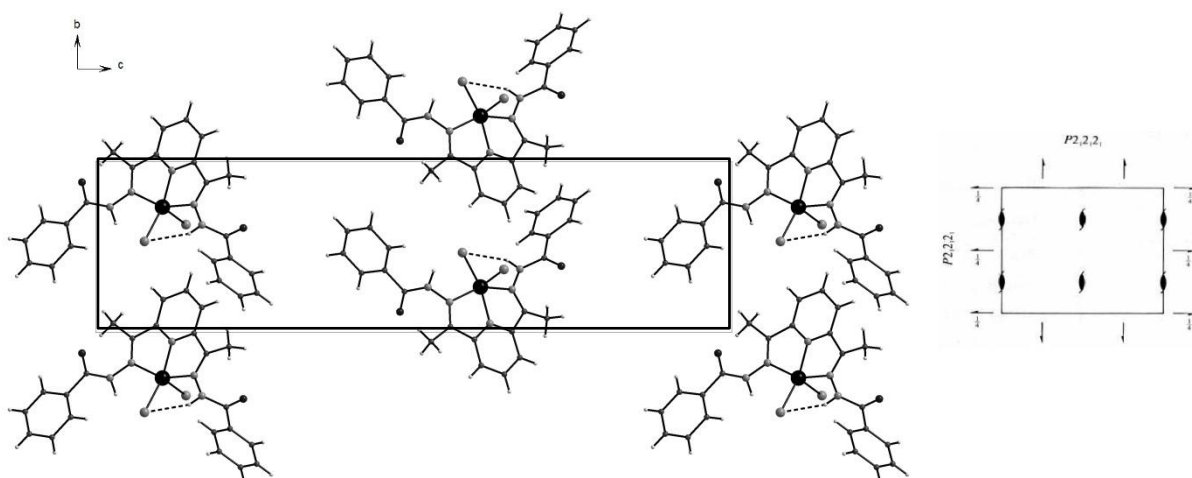


Figura 4.2. Projeção da cela unitária de **(1)** no plano cristalográfico *bc* e diagrama para o grupo espacial $P2_12_12_1$, extraído da *International Tables for Crystallography*. As moléculas de água foram omitidas para clareza da figura.

As ligações entre o metal e os átomos doadores N1, N2, N4, Cl1 e Cl2 têm os comprimentos respectivamente iguais a 1,936(3) Å, 2,056(3) Å, 2,428(1) Å, 2,049(3) Å, 2,222(1) Å. Esses valores são muito próximos aos do complexo sintetizado e caracterizado por Andjelkovic e colaboradores (pág. 8): Cu1-N1= 1,933(5) Å, Cu1-N2= 2,118(5) Å, Cu1-N4= 2,097(5) Å, Cu1-Cl1= 2,329(2) Å, Cu1-Cl2= 2,287(2) Å. No qual o átomo de cobre também está pentacoordenado formando uma estrutura semelhante ao do complexo **(1)**, porém a geometria é descrita como bipiramidal trigonal.

Na tabela 4.1 estão apresentados os comprimentos das ligações e os ângulos mais relevantes.

Tabela 4.1. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o complexo **(1)**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Cu1-N1	1,936(3)	N1-Cu1-N2	77,56(1)
Cu1-N4	2,056(3)	N2-Cu1-Cl2	95,92(8)
Cu1-N2	2,049(3)	Cl2-Cu1-N4	102,07(9)
Cu1-Cl1	2,428(1)	N4-Cu1-N1	78,04(1)
Cu1-Cl2	2,222(1)	N1-Cu1-Cl1	100,00(9)
		Cl2-Cu1-Cl1	105,51(4)

O arranjo supramolecular da estrutura cristalina do complexo **(1)** é mantido por interações intramoleculares e intermoleculares do tipo ligações de hidrogênio. As interações intramoleculares ocorrem entre os átomos N3-H3A \cdots Cl2 e as ligações de hidrogênio intermoleculares é observada para os átomos N5-H5A \cdots O3#1, o átomo O3 é proveniente de uma molécula de água presente nos interstícios da cela unitária como solvato de cristalização. Sendo a mesma reproduzida através da simetria representada por #1 que é igual a $x+1/2, -y+1/2, -z+1$, na figura 4.2 é possível observar as interações intramoleculares.

As informações da análise e os dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina do complexo **(1)** estão especificados a seguir, nas tabelas 4.2.

Tabela 4.2. Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina do complexo $[\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{DATPBZ})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, (1)

Complexo	$[\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{DATPBZ})]\cdot\text{H}_2\text{O}$
Fórmula molecular	$\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{CuN}_5\text{O}_3$
Massa molecular ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	551,90
Sistema cristalino	Ortorrômbico
Grupo espacial	$P2_12_12_1$ (nº 19)
Parâmetros de cela	
a (Å)	8,742(2)
b (Å)	8,746(2)
c (Å)	32,564(7)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
V (Å ³)	2489,83(1)
Z	4
Densidade (mg/cm^3) (calculada)	1,472
Coeficiente linear de absorção μ (mm^{-1})	1,126
Região de varredura angular θ (°)	1,25 – 26,47
Índices de varredura h, k, l	
	$-10 \leq h \leq 9$
	$-10 \leq k \leq 10$
	$-39 \leq l \leq 40$
Número de reflexões:	
Coletadas	18904
Independentes	4857
Completeness (%)	99,7
Método de solução da estrutura	Métodos diretos
Programa para solução da estrutura	SHELXS-97 (Sheldrick,2008)
Método de refinamento	Full-matrix least-squares on F^2

Programa de refinamento	SHELXL-97 (Sheldrick,2008)
Critério de observação	$[I > 2\sigma(I)]$
Número de parâmetros	326
Correção de absorção	Multi-scan (SADABS)
	$T_{min}=0,7660$ $T_{max}=0,8492$
F(000)	1132
Goodness-of-fit (F^2)	1,039
Índices de discordância finais	$R_1 = 0,0409$ $wR_2 = 0,0764$
Coefficiente de extinção	0,0007(4)
Densidade eletrônica residual ($e. \text{Å}^{-3}$)	0,399 (1,01 Å de Cu)

A figura 4.3 representa a projeção ORTEP do composto **(2)** que semelhante à **(1)** o centro metálico se coordena a três sítios de nitrogênio da molécula do ligante e outros dois sítios são os ocupados por átomos de bromo. Na estrutura neutra o metal também se encontra inserido em um poliedro de coordenação piramidal de base quadrada com o Br2 na posição apical.

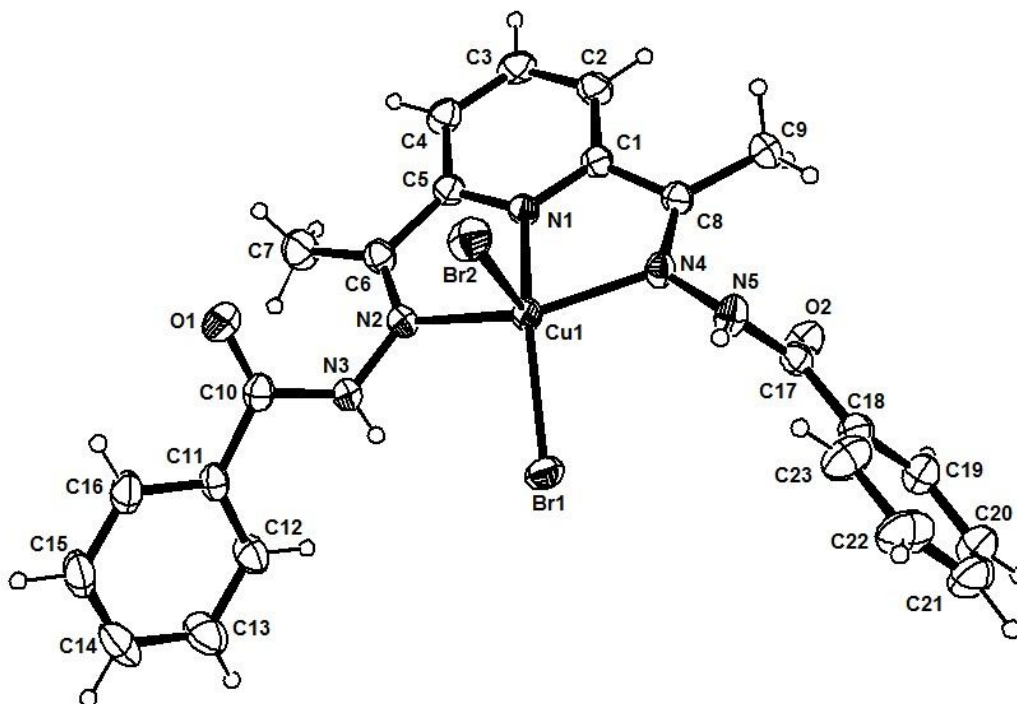


Figura 4.3. Diagrama ORTEP do complexo **(2)**. Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30%.

No complexo dois, as três ligações que envolvem o átomo de cobre e os átomos de nitrogênios do ligante são muito próximas as do complexo **(1)** variando entre 1,942(2) e 2,054(2) Å. Já a distâncias Cu1-Br1 de 2,556(5) Å e Cu-Br2 de 2,362(4) Å estão de acordo com o complexo descrito por Kong (2009) (Cu1-Br1= 2,3469(6) Å e Cu1-Br2= 2,5931(8) Å) que caracterizou um complexo com hidrazona no qual o cobre também possui geometria piramidal de base quadrada (pág. 13).²³

Na tabela 4.3 estão apresentados os comprimentos das ligações e os ângulos mais relevantes para o complexo **(2)**.

Tabela 4.3. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o complexo (2). Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação ()		Ângulos de ligação (°)	
Cu1-N1	1,942(2)	N1-Cu1-N2	77,46(9)
Cu1-N4	2,054(2)	N2-Cu1-Br1	95,08(6)
Cu1-N2	2,048(2)	Br1-Cu1-N4	97,02(6)
Cu1-Br1	2,556(5)	N4-Cu1-N1	78,20(9)
Br2-Cu1	2,362(4)	N1-Cu1-Br2	153,76
		Br1-Cu1-Br2	106,84(2)

A figura 4.4 representa a célula unitária ortorrômbica preenchida pelas unidades assimétricas do composto **(2)** de acordo com o seu grupo espacial $P2_12_12_1$ e como já mencionado este grupo espacial possui eixo de rotação-translação paralelos aos três eixos cristalográficos a , b e c .

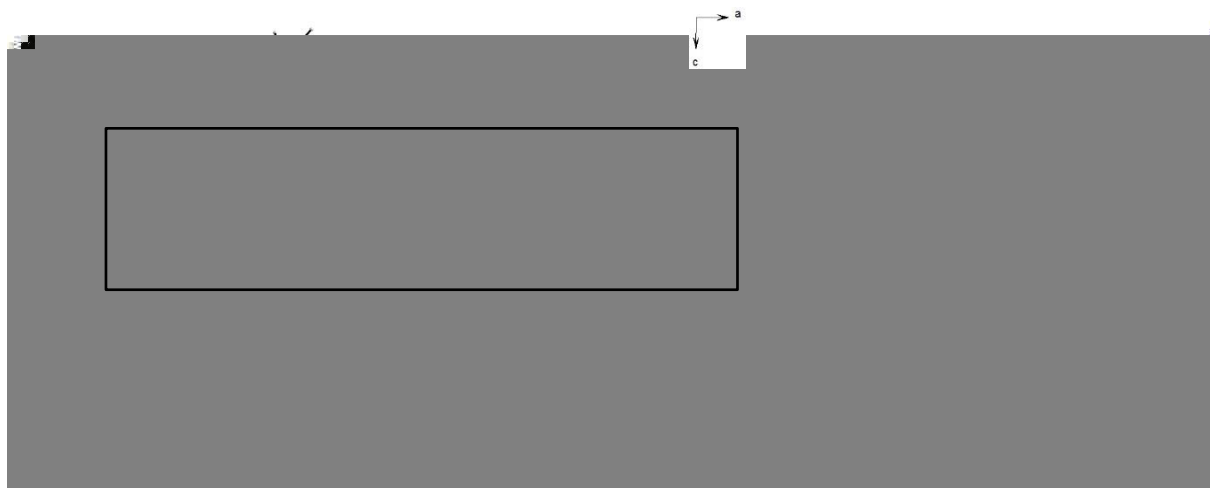


Figura 4.4. Projeção da cela unitária de (2) no plano cristalográfico *ac* e diagrama para o grupo espacial $P2_12_12_1$ extraído da *International Tables for Crystallography*. Para clareza da figura as moléculas de água foram omitidas.

A estrutura cristalina do complexo (2) realiza ligações de hidrogênio intramoleculares entre N3-H3A \cdots Br2 que podem ser visualizadas na figura 4.4. E interações intermoleculares entre O3-H3B \cdots O2#1 e N5-H5A \cdots O3#2, o O3 é proveniente da molécula de água presente na estrutura como solvato de cristalização (#2= $x-1/2, -y+3/2, -z+1$).

As informações da análise e os dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina do complexo (2) estão especificados, na tabela 4.4.

Tabela 4.4. Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina do composto [CuBr₂(H₂DATPBZ)]·H₂O, (2)

Complexo	[CuBr ₂ (H ₂ DATPBZ)]·H ₂ O
Fórmula molecular	C ₂₃ H ₂₃ Br ₂ CuN ₅ O ₃
Massa molecular (g mol ⁻¹)	640,82
Sistema cristalino	Ortorrômico
Grupo espacial	$P2_12_12_1$ (nº 19)
Parâmetros de cela	
<i>a</i> (Å)	8,663(2)
<i>b</i> (Å)	8,814(2)

c (Å)	33,288(6)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
V (Å³)	2541,92(9)
Z	4
Densidade (mg/cm³) (calculada)	1,675
Coeficiente linear de absorção μ (mm⁻¹)	4,037
Região de varredura angular θ (°)	2,39 – 29,17
Índices de varredura h, k, l	
	$-1 \leq h \leq 11$
	$-12 \leq k \leq 11$
	$-44 \leq l \leq 45$
Número de reflexões:	
Coletadas	26959
Independentes	6833
Completeness (%)	99,8
Método de solução da estrutura	Métodos diretos
Programa para solução da estrutura	SHELXS-97 (Sheldrick,2008)
Método de refinamento	Full-matrix least-squares on F^2
Programa de refinamento	SHELXL-97 (Sheldrick,2008)
Critério de observação	$[I > 2\sigma(I)]$
Número de parâmetros	326
Correção de absorção	Multi-scan (SADABS) $T_{min}=0.2399$ $T_{max}=0.3582$
F(000)	1276
Goodness-of-fit (F^2)	1,019
Índices de discordância finais	$R_1 = 0,0314$ $wR_2 = 0,0601$
Coeficiente de extinção	-
Densidade eletrônica residual (e. Å⁻³)	0,380 (0,78 Å Br1)

4.2. Determinação e discussão da estrutura cristalina e molecular do composto $[\{\text{Cu}(\text{DATPBZ})\}_2]\cdot 2\text{DMF}$, (**3**)

Através da análise de difração de raios X de monocristal realizada para a determinação da estrutura cristalina do complexo $[\{\text{Cu}(\text{DATPBZ})\}_2]\cdot 2\text{DMF}$, (**3**) foi obtido dados que mostram que o complexo (**3**) cristaliza no sistema monoclinico ($\beta = 90,342^\circ$) e grupo espacial $P2_1/c$ (nº 14 - *International Tables for Crystallography*).³³ Este grupo apresenta simetria de Laue 2/m, cela unitária formada por quatro unidades assimétricas é do tipo primitiva e os eixos cristalográficos *a* e *c* possuem operador de simetria identidade.

No complexo (**3**) a unidade assimétrica que constitui a rede cristalina monoclinica é exatamente a molécula do complexo de cobre. A figura 4.5 representa a projeção ORTEP do composto (**3**), onde podemos observar a presença de duas moléculas de dimetilformamida como solvato de cristalização.

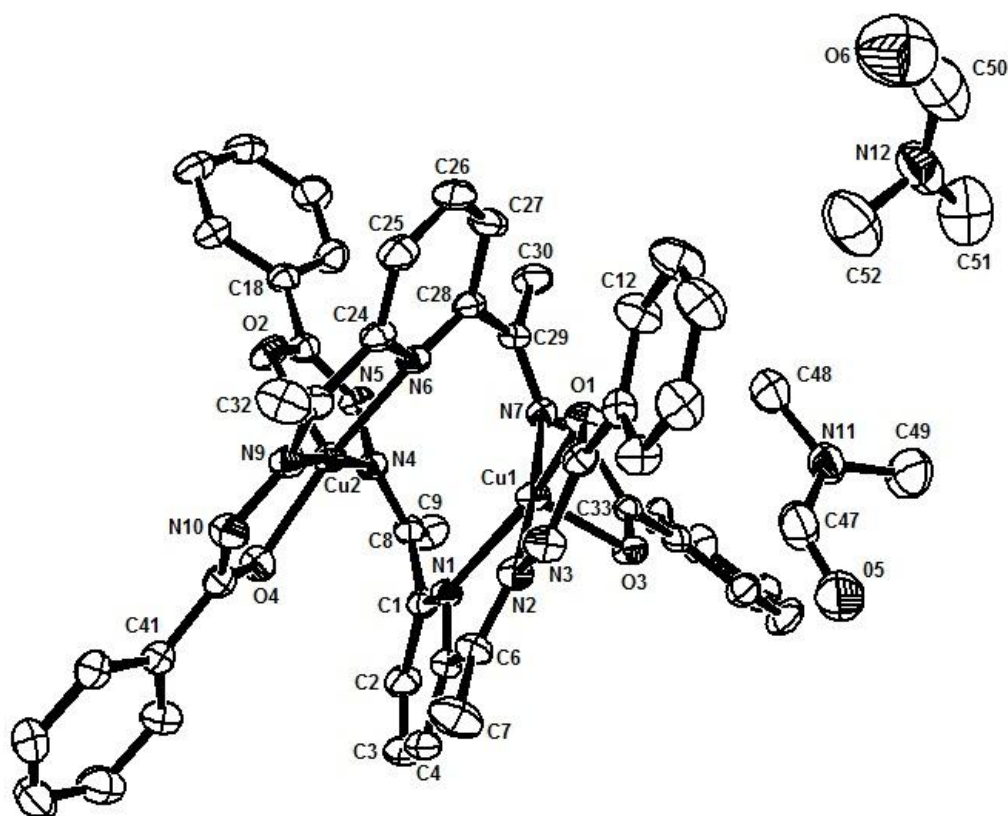


Figura 4.5. Diagrama ORTEP do complexo (**3**) com omissão dos átomos de hidrogênio por motivo de clareza da figura. Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30%.

A estrutura cristalina **(3)** é formada por duas moléculas do ligante DATPBZ, dois átomos de cobre e duas moléculas de DMF presentes nos interstícios da cela unitária, sendo o solvente de recristalização. No complexo a molécula de ligante atua de maneira pentadentada, encontra-se duplamente desprotonada o que resulta em uma estrutura neutra ao existir dois átomos de cobre no estado de oxidação +2. Cada átomo de cobre(II) liga-se a três sítios de uma molécula de ligante e a dois átomos doadores da segunda molécula de ligante presente na estrutura, resultando em um número de coordenação igual a cinco para cada metal.

Assim, como observado na figura 4.5, cada centro metálico encontra-se em um poliedro de coordenação do tipo pirâmide de base quadrada, com o O2 e O3 na posição apical e os átomos N, N, N, O formando a base quadrada. Evidentemente o poliedro formado será distorcido devido principalmente à geometria do ligante, fato comprovado ao se verificar que os ângulos entre os átomos doadores e o metal variam entre 78 – 105°(Tabela 4.5).

Os dados da análise de difração de raios X evidenciam que não há interação entre os metais, sendo a distância Cu1-Cu2 igual a 3,243 Å, maior que a soma dos raios de van der Waals (raio do cobre = 1,40 Å). Essa distância é comparável ao valor de 3,256 Å entre os átomos de Cu1-Cu2 relativo ao complexo binuclear denominado 2,6-diacetilpiridina-bis-(semicarbazona) cobre(II) relatado por Koziol e colaboradores (pág. 11).²²

Na tabela 4.5 estão apresentados os comprimentos das ligações e os ângulos mais relevantes para o complexo **(3)**.

Tabela 4.5. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o complexo **(3)**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Cu1-N2	1,924(3)	N7-Cu1-O1	97,55(9)
Cu1-O1	1,982(2)	N2-Cu1-O1	79,04(1)
Cu1-N1	2,165(3)	N2-Cu1-N1	78,29(1)
Cu1-N7	1,965(3)	N7-Cu1-N1	103,71(1)
Cu1-O3	2,143(2)	N9-Cu2-N6	78,39(1)
Cu2-N4	1,960(3)	N4-Cu2-N6	104,37(1)
Cu2-O2	2,139(2)	N4-Cu2-O4	96,52(10)
Cu2-N9	1,917(3)	N9-Cu2-O4	79,46(1)
Cu2-O4	1,972(2)		
Cu2-N6	2,178(3)		

Na figura 4.6 está representado de acordo com a *International Tables for Crystallography* a projeção no plano *ac* da cela unitária do complexo **(3)** com os elementos de simetria respectivos ao grupo espacial centrossimétrico $P2_1/c$.

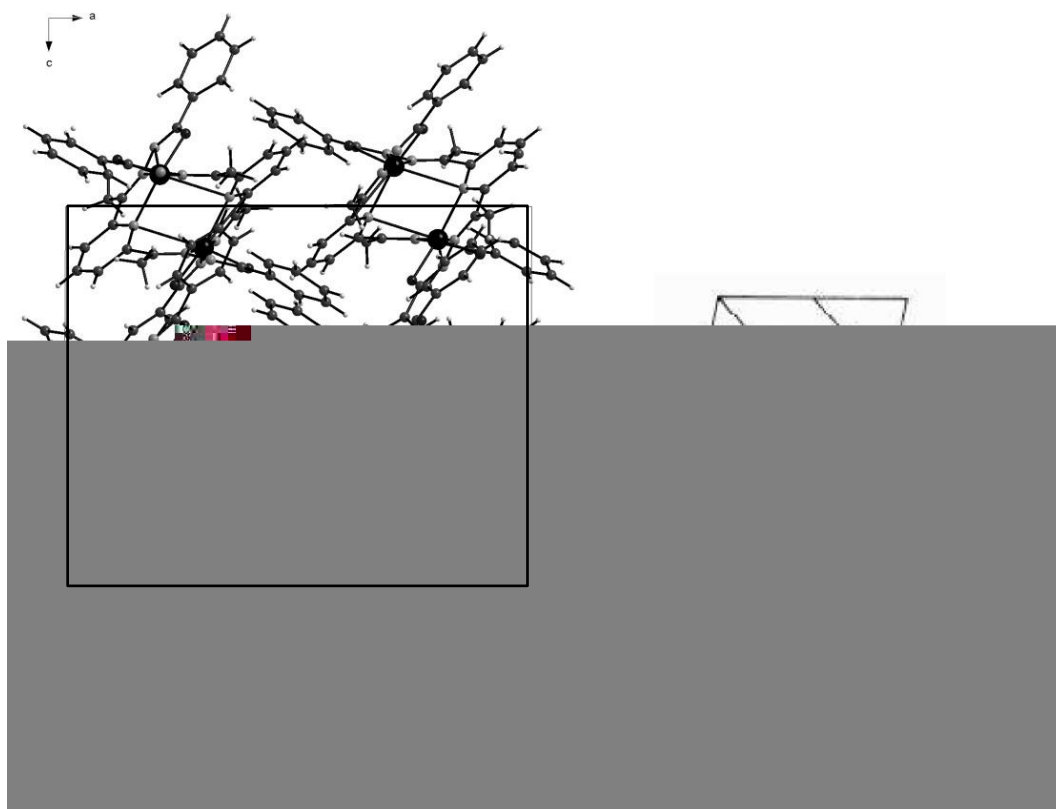


Figura 4.6. Projeção da cela unitária de **(3)** no plano cristalográfico *ac* e diagrama para o grupo espacial $P2_1/c$, extraído da *International Tables for Crystallography*. Para clareza da figura as moléculas de DMF foram omitidas.

O grupo espacial $P2_1/c$, identificado para essa estrutura possui elementos de simetria relacionados apenas ao eixo cristalográfico b . Assim, a cela elementar é construída por operadores de simetria através de um eixo de rotação-translação 2_1 paralelo ao eixo cristalográfico b e perpendicular a um plano de reflexão-deslizamento paralela ao eixo cristalográfico c .

Na tabela 4.6 encontram-se os detalhes adicionais da coleta de dados obtida através da análise de difração de raios X.

Tabela 4.6. Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina do composto $[\{\text{Cu}(\text{DATPBZ})\}_2]\cdot 2\text{DMF}$, (3)

Complexo	$[\{\text{Cu}(\text{DATPBZ})\}_2]\cdot 2\text{DMF}$
Fórmula molecular	$\text{C}_{52}\text{H}_{52}\text{Cu}_2\text{N}_{12}\text{O}_6$
Massa molecular (g mol^{-1})	1068,14
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$ (nº 14)
Parâmetros de cela	
a (Å)	17,685(8)
b (Å)	19,646(1)
c (Å)	14,551(7)
α (°)	90
β (°)	90,342(3)
γ (°)	90
V (Å ³)	5056,0(5)
Z	4
Densidade (mg/cm^3) (calculada)	1,403
Coefficiente linear de absorção μ (mm^{-1})	0,904
Região de varredura angular θ (°)	1,55 – 26,48
Índices de varredura h, k, l	
	$-22 \leq h \leq 22$
	$-24 \leq k \leq 17$
	$-18 \leq l \leq 17$

Número de reflexões:	
Coletadas	18904
Independentes	4857
Completeness (%)	98%
Método de solução da estrutura	Métodos diretos
Programa para solução da estrutura	SHELXS-97 (Sheldrick,2008)
Método de refinamento	Full-matrix least-squares on F^2
Programa de refinamento	SHELXL-97 (Sheldrick,2008)
Critério de observação	$[I > 2\sigma(I)]$
Número de parâmetros	658
Correção de absorção	Multi-scan (SADABS) $T_{min}=0,6363$ $T_{max}=0,8794$
F(000)	2216
Goodness-of-fit (F^2)	1,007
Índices de discordância finais	R1 = 0,0477, wR2 = 0,1118
Coeficiente de extinção	-
Densidade eletrônica residual ($e. \text{Å}^{-3}$)	0,477 (0,8 Å de Cu ₂)

4.3. Discussão dos espectros de infravermelho do pré-ligante e dos complexos (1), (2) e (3)

O pré-ligante 2,6-diacetilpiridina-bis(benzoil-hidrazona) - H₂DAPBZ foi caracterizado através da técnica de espectrometria na região do infravermelho registrado na faixa entre 4000-400 cm⁻¹. Com esse agente complexante foram obtidos os complexos (1), (2) e (3). Abaixo estão reproduzidos os respectivos espectros obtidos, figuras 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10.

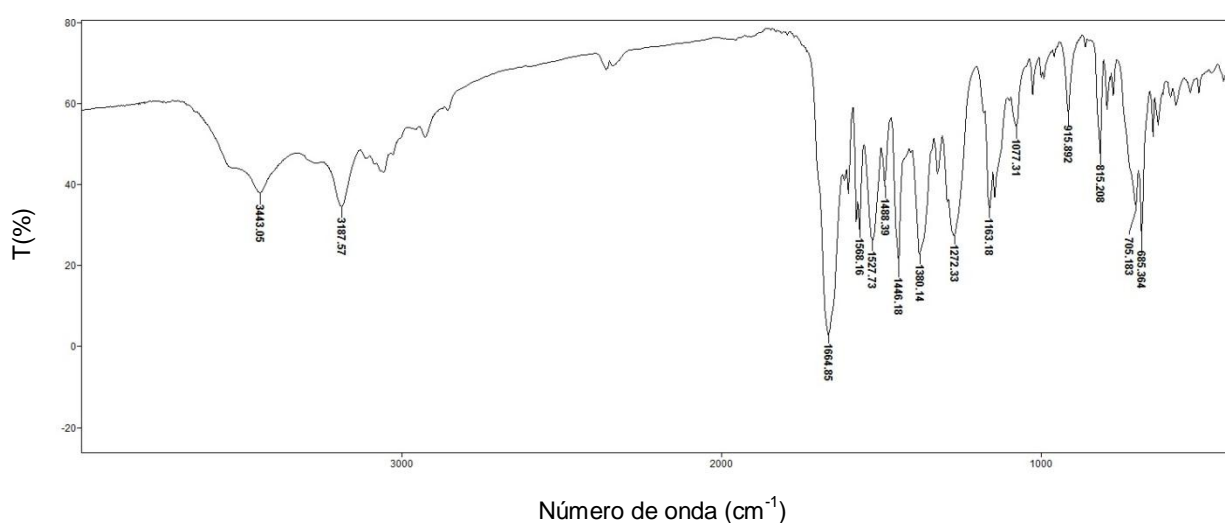


Figura 4.7. Espectro de infravermelho para o pré-ligante DATPBZ.

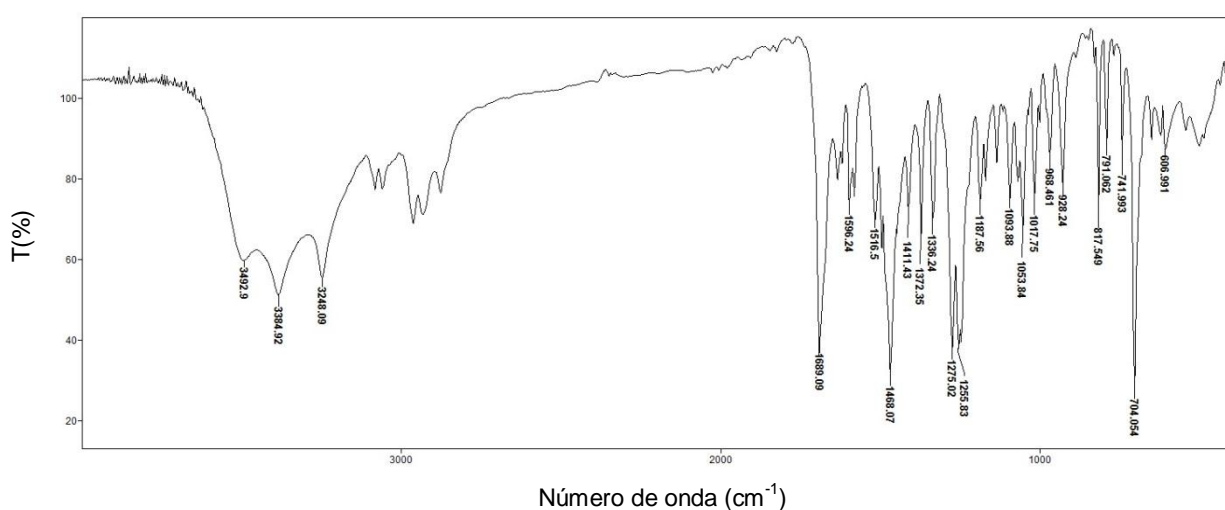


Figura 4.8. Espectro de infravermelho para o complexo (1).

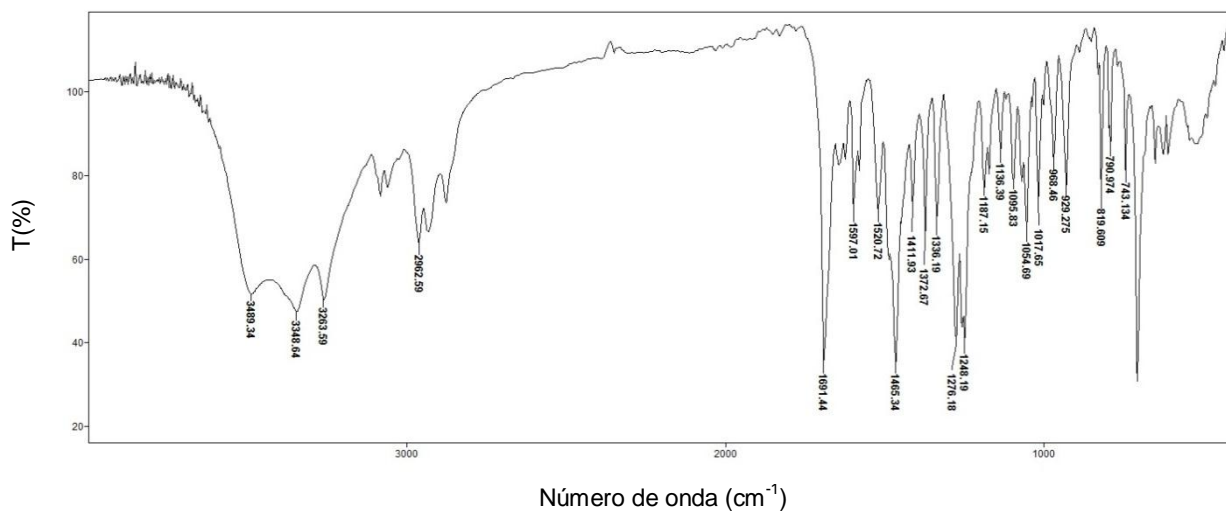


Figura 4.9. Espectro de infravermelho para o complexo (2).

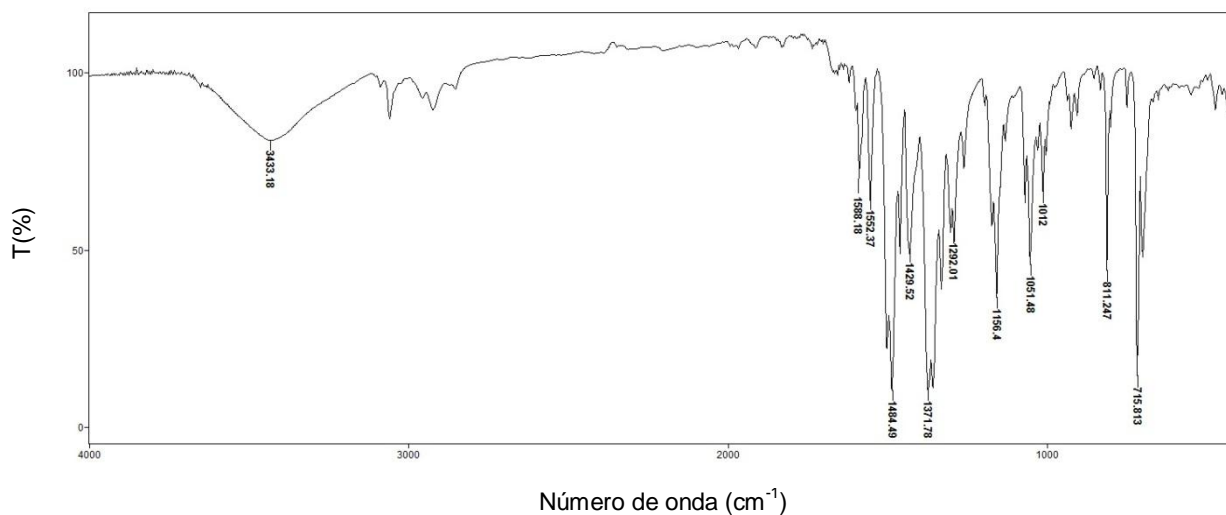


Figura 4.10. Espectro de infravermelho para o complexo (3).

Para o estudo comparativo entre os espectros do pré-ligante e dos complexos é necessário observar as frequências de estiramento que estão envolvidas na complexação. Na tabela 4.7 encontram-se os valores das bandas características da estrutura do pré-ligante e dos complexos **(1)**, **(2)** e **(3)**.

Tabela 4.7. Frequências de infravermelho mais significativas (cm^{-1}) para o pré-ligante H_2DATPBZ e para os complexos **(1)**, **(2)** e **(3)**.

	$\nu(\text{NH}) + \nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C=N}) + \nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{N-N})$	$\nu(\text{C=O})$
DATPBZ	3443 3187	1568 1527 1488 1446 1380	915	1664
Complexo (1)	3492 3384 3248	1596 1516 1468 1372 1336	968 928	1689
Complexo (2)	3489 3348 3263	1597 1520 1465 1411 1372	968 929	1691
Complexo (3)	3433	1552 1484 1429 1371	923	1588

Para os complexos isoestruturais **(1)** e **(2)** podemos observar que as bandas referente ao $\nu(\text{NH}) + \nu(\text{OH})$ permanecem, pois o ligante atuando na forma neutra, protonado, e as estruturas possuem uma molécula de água como solvente de cristalização.

É interessante observar também que os espectros para **(1)** e **(2)**, que as bandas referentes ao estiramento C=O permanecem, pois esse sítio não é utilizado na formação dos complexos. E essas possuem praticamente a mesma intensidade sendo apenas deslocadas de 1664 cm^{-1} para 1689 cm^{-1} **(1)** e 1691 cm^{-1} **(2)**, devido ao rearranjo estrutural requerido na complexação.

Para o complexo **(3)** nota-se o desaparecimento de bandas na região acima de 3000 cm^{-1} , compatível com a desprotonação do ligante que atua duplamente desprotonado. Já o a banda referente ao $\nu(\text{C=O})$ encontra-se enfraquecido e deslocado de 1664 cm^{-1} para 1588 cm^{-1} , fato explicado pela ligação oxigênio-cobre na formação do complexo **(3)**.

O pré-ligante 2,6-diacetilpiridina-bis(benzoil-hidrazona) possui ampla descrição na literatura. Complexos onde a hidrazona coordena-se da mesma forma de **(3)** formam obtidos, por exemplo, com átomos de manganês, cobalto e lantânio. Sendo semelhante também a discussão e caracterização pela técnica de espectroscopia na região do infravermelho.³⁴⁻³⁶

4.4. Determinação e discussão da estrutura cristalina e molecular do composto $[\{\text{Cu}(\text{DATPABZ})\}_2]\cdot 2\text{DMF}$, (**4**)

No complexo $[\{\text{Cu}(\text{DATPABZ})\}_2]\cdot 2\text{DMF}$, (**4**), as reflexões coletadas por difração de raios X mostram um sistema cristalino monoclinico ($\beta = 113,536^\circ$), grupo espacial $C12/c1$ e simetria de Laue $2/m$ ($n^\circ 15$ - *International Tables for Crystallography*).³³ A cela unitária monoclinica é de face centrada em C sendo constituída por oito unidades assimétricas.

A estrutura da unidade assimétrica do complexo (**4**) é formada por duas unidades assimétricas iguais a representada na projeção ORTEP da figura 4.11.

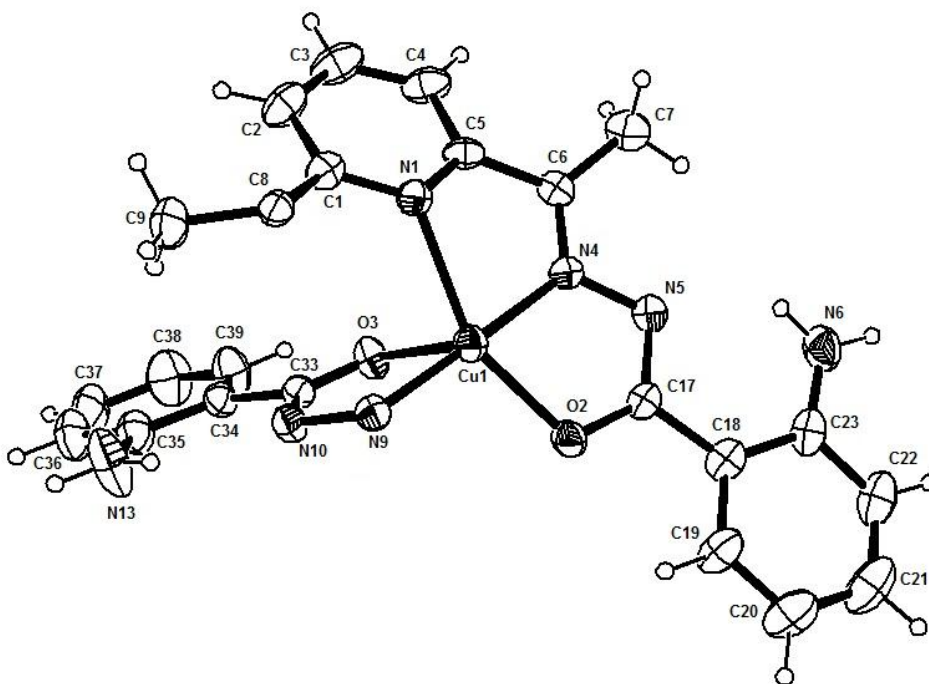


Figura 4.11. Diagrama ORTEP da unidade assimétrica do complexo (**4**). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30%.

A estrutura completa é apresentada na projeção ORTEP da figura 4.12.

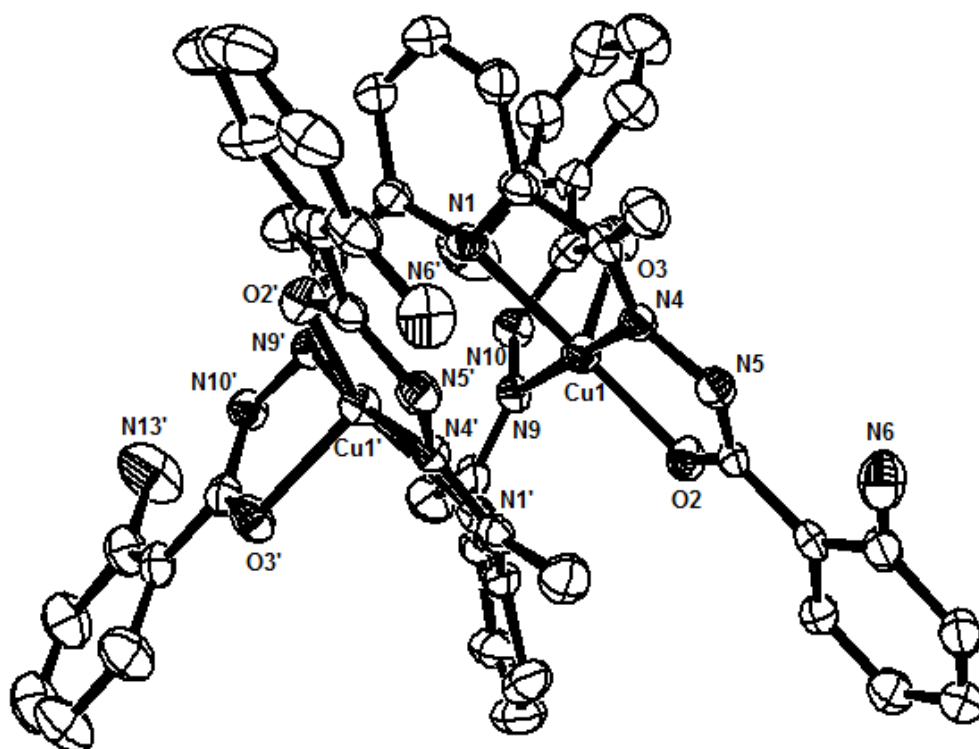


Figura 4.12. Diagrama ORTEP do complexo (4) com omissão dos átomos de hidrogênio para melhor clareza da figura. Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30%.

O complexo consiste em uma molécula binuclear de Cu(II) isoestrutural a (3) apresentando o ligante duplamente desprotonado, cada centro metálico possui geometria piramidal de base quadrada, com o O3 e O3' ocupando o topo da pirâmide para Cu1 e Cu1' (Figura 4.13).

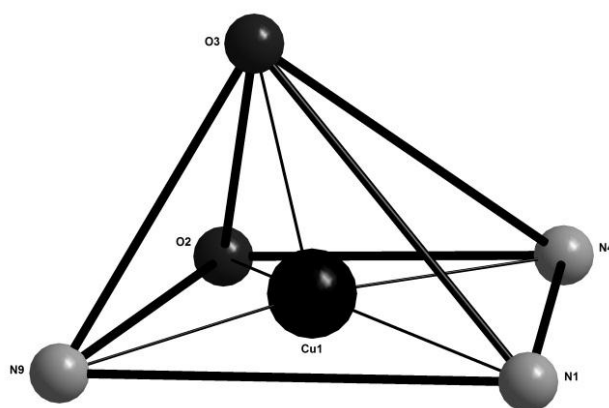


Figura 4.13. Representação do poliedro de coordenação para o complexo (4).

A distância Cu1-Cu1' de 3,267 Å é bem próxima à encontrada no complexo **(3)** de 3,243 Å, sendo novamente considerado que os centros metálicos estão suficientemente distantes para que não haja interação.

A estrutura cristalina do complexo **(4)** realiza ligações de hidrogênio intermoleculares entre N13-H13B...O5#2, sendo o O5 proveniente da molécula de DMF e entre os átomos N6-H6B...O3#3 (sendo #2 = x,-y+1,z-1/2 e #3 = -x+1,-y,-z+1). A molécula possui ainda, interações intramoleculares entre os N13-H13A...N10 e N6-H6A...N5.

Na figura 4.14 encontra-se a representação, de acordo com a *International Tables for Crystallography*, da projeção no plano *ac* da cela unitária do complexo **(4)**. Para o grupo espacial *C2/c* a cela elementar é construída por operadores de simetria através de um eixo de rotação binário paralelo ao eixo cristalográfico *b* e perpendicular a um plano de reflexão-deslizamento paralela ao eixo cristalográfico *c*. A estrutura também possui operador identidade nos eixos *a* e *c*.

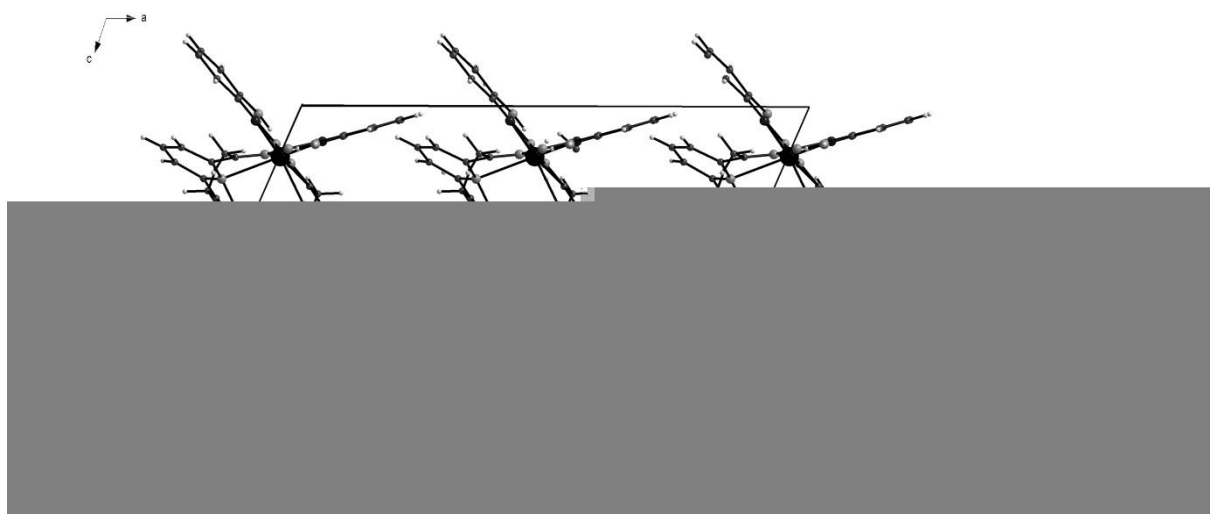


Figura 4.14. Projeção da cela unitária de **(4)** no plano cristalográfico *ac* e diagrama para o grupo espacial *C12/c1*, extraído da *International Tables for Crystallography*. Para clareza da figura as moléculas de DMF foram omitidas.

Na tabela 4.8 estão apresentados os comprimentos das ligações e os ângulos mais relevantes para o complexo **(4)**. Estas são relativamente próximas as do complexo **(3)**, a distância entre o metal e o nitrogênio piridínico é de 2,244(6) Å para **(4)** e de 2,178(3) Å para o Cu2 do complexo **(3)** e de 2,165(3) Å para Cu1. E ao se

comparar os comprimentos de ligação entre o metal e os nitrogênios imínicos e os átomos de oxigênios das estruturas (3) e (4) observamos um desvio em torno de 0,022 Å.

Tabela 4.8. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o complexo (4). Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
O2-Cu1	1,979(5)	N4-Cu1-N9	172,0(3)
O3-Cu1	2,099(5)	N4-Cu1-O2	80,1(3)
N9-Cu1	1,951(6)	N9-Cu1-O2	100,7(2)
Cu1-N4	1,888(6)	N4-Cu1-O3	108,3(2)
Cu1-N1	2,244(6)	N9-Cu1-O3	78,7(3)
		O2-Cu1-O3	113,7(2)
		N4-Cu1-N1	77,8(3)
		N9-Cu1-N1	99,7(3)
		O2-Cu1-N1	155,1(2)
		O3-Cu1-N1	84,3(2)

As informações da coleta de dados e do refinamento da estrutura cristalina do complexo (4) estão apresentadas na tabela 4.9.

Tabela 4.9. Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina do composto $[\{\text{Cu}(\text{DATPABZ})\}_2] \cdot 2\text{DMF}$, (4)

Complexo	$[\{\text{Cu}(\text{DATPABZ})\}_2] \cdot 2\text{DMF}$
Fórmula molecular	$\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{CuN}_8\text{O}_3$
Massa molecular (g mol^{-1})	564,10
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$C12/c1(n^\circ 15)$
Parâmetros de cela	
<i>a</i> (Å)	20,987(4)
<i>b</i> (Å)	18,809(3)
<i>c</i> (Å)	15,354(3)
α (°)	90

β (°)	113,536(1)
γ (°)	90
V (Å ³)	5556,66(18)
Z	8
Densidade (mg/cm ³) (calculada)	1,349
Coeficiente linear de absorção μ (mm ⁻¹)	0,828
Região de varredura angular θ (°)	1,51 – 18,49
Índices de varredura h, k, l	
	$-18 \leq h \leq 18$
	$-16 \leq k \leq 16$
	$-13 \leq l \leq 13$
Número de reflexões: Coletadas	24468
Independentes	10241
Completeness(%)	97,6
Método de solução da estrutura	Métodos diretos
Programa para solução da estrutura	Wing X
Método de refinamento	Full-matrix least-squares on F^2
Programa de refinamento	SHELXL-97 (Sheldrick,2008)
Critério de observação	$[I > 2\sigma(I)]$
Número de parâmetros	344
Correção de absorção	Semi-empíricos de equivalentes $T_{\min}=0,79$ $T_{\max}=0,88$
$F(000)$	2344
Goodness-of-fit (F^2)	1,086
Índices de discordância finais	$R1 = 0,0638$, $wR2 = 0,1722$
Coeficiente de extinção	0,00032(18)
Densidade eletrônica residual (e. Å ⁻³)	1,066 (2,100 Å de C48)

4.5. Discussão dos espectros de infravermelho do pré-ligante e do complexo (4)

O espectro de infravermelho do pré-ligante 2,6-diacetilpiridina-bis(2-amino-benzoil-hidrazona) - H₂DAPABZ foi registrado na faixa entre 4000-400 cm⁻¹ e o complexo (4) foi obtido da reação com derivado de cobre(II). Abaixo, nas figuras 4.15 e 4.16, estão reproduzidos os espectros obtidos para análise comparativa.

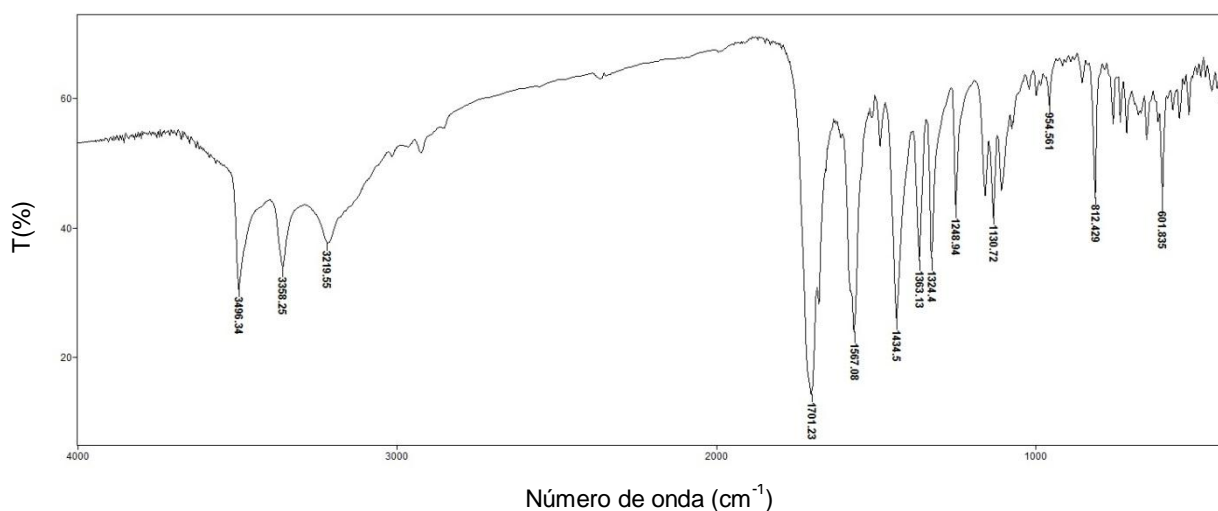


Figura 4.15. Espectro de infravermelho para o pré-ligante DATPABZ.

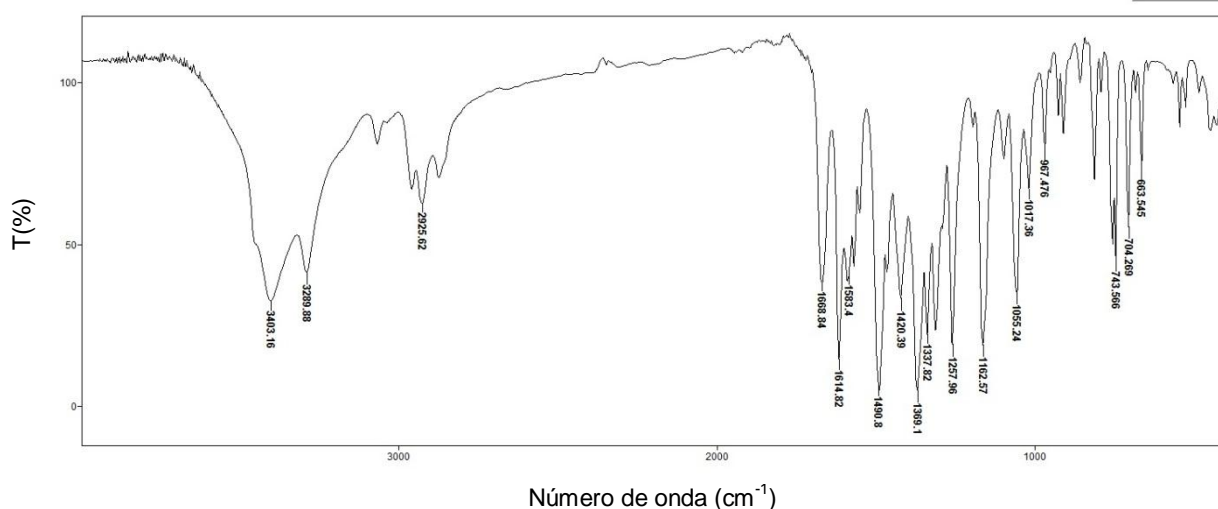


Figura 4.16. Espectro de infravermelho para o complexo (4).

Na tabela 4.10 encontram-se os valores das bandas características da estrutura do pré-ligante e do complexo **(4)**.

Tabela 4.10. Frequências de infravermelho mais significativas (cm^{-1}) para o pré-ligante $\text{H}_2\text{DATPABZ}$ e para o complexo **(4)**.

	$\nu(\text{NH}) + \nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C=N}) + \nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{N-N})$	$\nu(\text{C=O})$
DATPABZ	3496 3358 3219	1567 1488 1434 1363	954	1701
Complexo (4)	3403 3289	1583 1490 1420 1369 1337	967	1668

Para o pré-ligante DATPABZ e para o complexo **(4)** as bandas de maior interesse para a discussão são aquelas que serão deslocadas e/ou enfraquecidas devido à complexação com o centro metálico. Assim, podemos observar na tabela 4.10 que a banda referente ao $\nu(\text{C=O})$ é deslocada de 1701 cm^{-1} para 1668 cm^{-1} além de possuir menor intensidade. Ocorre, também, um desaparecimento/enfraquecimento de bandas na região acima de 3000 cm^{-1} , pois a molécula de ligante atua duplamente desprotonada.

As bandas características obtidas no espectro de infravermelho do pré-ligante H_2DAPABZ e do complexo **(4)** foram relatados de maneira semelhante por Gudasi e colaboradores na síntese de complexos de cádmio(II), manganês(II). Por exemplo, o complexo de cádmio possui banda referente à $\nu(\text{C=O})$ deslocadas com relação ao ligante de 1671 cm^{-1} para 1630 cm^{-1} e de manganês em 1626 cm^{-1} .¹⁵

4.6 Determinação e discussão da estrutura cristalina e molecular do composto $[\{\text{Cu}(\text{DATPISH})\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (5)

As reflexões coletadas por análise de difração de raios X foram analisadas obtendo-se os parâmetros de célula que incluem o complexo $[\{\text{Cu}(\text{DATPISH})\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (5) no sistema cristalino ortorrômbico e célula unitária constituída por quatro unidades assimétricas. Pertence ainda ao grupo espacial centrossimétrico *Pbna* (nº 50 – International Tables for Crystallography)³³ de simetria de Laue *mmm*.

Na figura 4.17 encontra-se a projeção ORTEP do complexo (5) com os principais átomos nomeados, a mesma foi representada em uma perspectiva onde podemos observar a simetria da molécula que é formada ao se geram quatro vezes a unidade assimétrica. Para melhor clareza da figura foram omitidos os átomos de hidrogênio e os dois átomos de cobre estão sobrepostos.

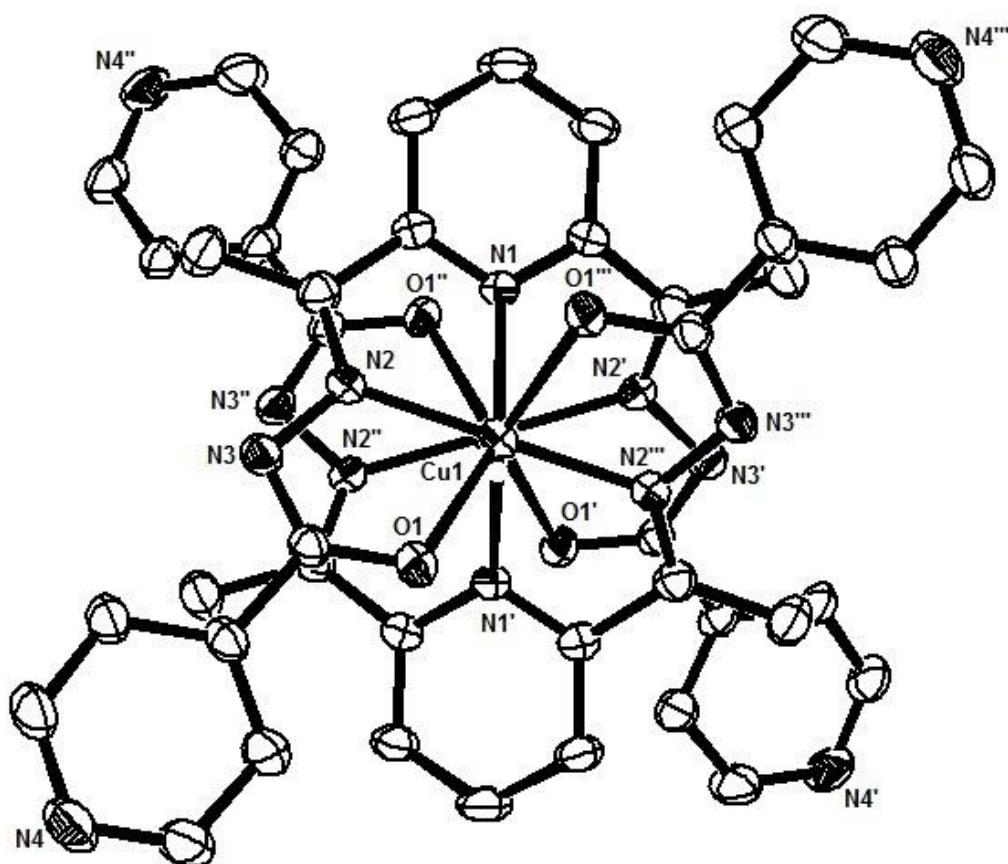


Figura 4.17. Diagrama ORTEP do complexo (5). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30%.

O complexo consiste em uma molécula binuclear de Cu(II) semelhante a estrutura **(3)** e **(4)** porém em **(5)** o ligante que a princípio é pentadentado realiza uma sexta coordenação utilizando o nitrogênio da piridina em ponte. Sendo a comprimento da ligação cobre e nitrogênio piridínico (Cu1-N1) para **(5)** de 2,454(3) Å, valor maior do que os encontrados para os complexos **(3)** e **(4)** que são de 2,178(3) Å e 2,244(6) Å, respectivamente.

No complexo o cobre possui número de coordenação igual a seis, apresentando uma geometria octaédrica com os átomos N2 na posição apical como representado na figura 4.18. A distorção do poliedro formado é evidenciada, por exemplo, pelos ângulos O1-Cu1-N1 de 151,83(8)° e N2-Cu1-O1 de 79,58(1)° que são significativamente diferentes de 90°.

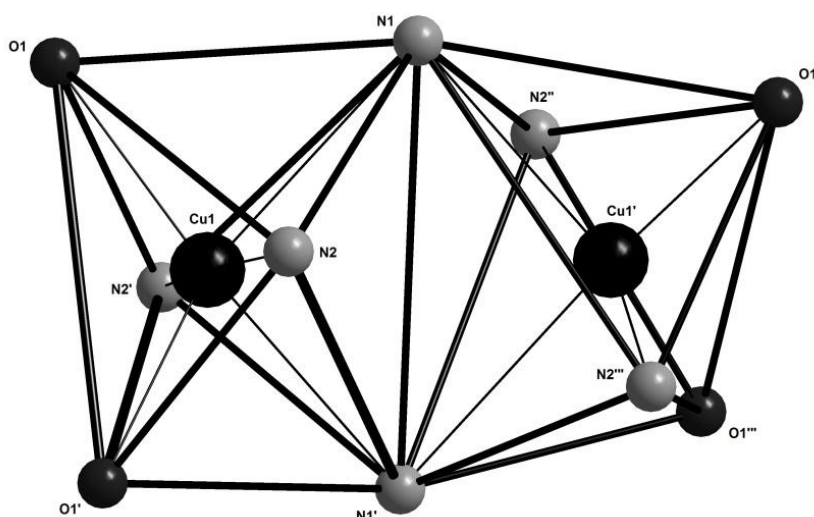


Figura 4.18. Representação do poliedro de coordenação para o complexo (5).

Na tabela 4.11 estão apresentados os comprimentos das ligações e os ângulos mais relevantes para o complexo **(5)**.

Tabela 4.11. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o complexo **(5)**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Cu1-N2	1,932(3)	N2-Cu1-N2'	171,50(2)
Cu1-O1	2,044(3)	N2'-Cu1-O1	104,90(1)
Cu1-N1	2,454(3)	N2'-Cu1-O1'	79,58(1)
		N2-Cu1-N1	74,13(9)
		O1-Cu1-N1	151,83(8)
		N2-Cu1-N1'	100,01(9)
		O1-Cu1-N1'	79,04(1)
		N1-Cu1-N1'	95,58(1)
		N2-Cu1-O1	79,58(1)
		N2-Cu1-O1'	104,90(1)
		O1-Cu1-O1'	118,06(2)
		N2'-Cu1-N1	100,01(9)
		O1'-Cu1-N1	79,04(10)
		N2'-Cu1-N1'	74,13(9)
		O1'-Cu1-N1'	151,83(8)

A figura 4.19 encontra-se a representação da projeção no plano *ac* da cela unitária do complexo **(5)**. O grupo espacial *Pbn* possui eixos binários (C_2) que coincidem com os eixos cristalográficos *a*, *b* e *c* e planos de deslizamento diagonal que geram o empacotamento cristalino da cela unitária.

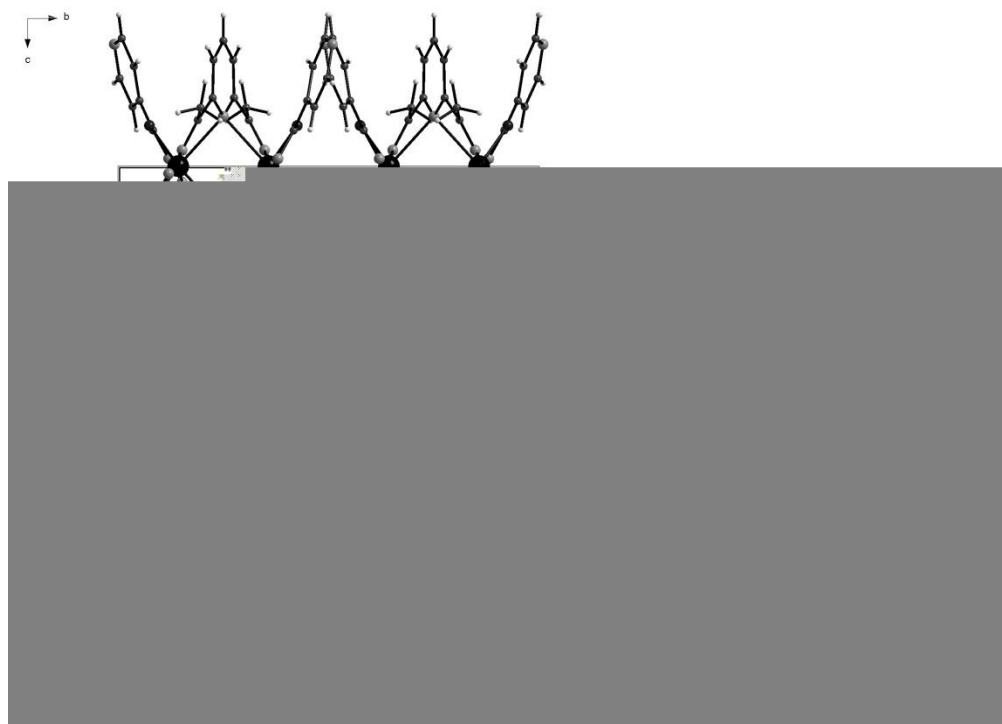


Figura 4.19. Projeção da cela unitária de (5) no plano cristalográfico *ac* e diagrama para o grupo espacial *Pbn* (n° 50), extraído da International Tables for Crystallography. Para clareza da figura as moléculas de água foram omitidas.

Os dados e as informações da coleta de dados e do refinamento da estrutura cristalina do complexo (5) estão apresentados na tabela 4.12

Tabela 4.12. Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina do composto $[\{\text{Cu}(\text{DATPISH})\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (5)

Complexo	$[\{\text{Cu}(\text{DATPISH})\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Fórmula molecular	$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_3\text{Cu}$
Massa molecular (g mol^{-1})	300,78
Sistema cristalino	Ortorrômico
Grupo espacial	<i>Pbn</i> (n° 50)
Parâmetros de cela	
a (Å)	14,186(6)
b (Å)	15,399(7)
c (Å)	13,923(5)
α (°)	90

β (°)	90
γ (°)	90
V (Å ³)	3041,6(2)
Z	4
Densidade (mg/cm ³) (calculada)	1,394
Coeficiente linear de absorção μ (mm ⁻¹)	0,769
Região de varredura angular θ (°)	2,44 - 27,66
Índices de varredura h, k, l	-17<=h<=18 -19<=k<=20 -18<=l<=17
Número de reflexões:	
Coletadas	15095
Independentes	3538
Completeness (%)	99,3
Método de solução da estrutura	Métodos diretos
Programa para solução da estrutura	SHELXS-97 (Sheldrick,2008)
Método de refinamento	Full-matrix least-squares on F ²
Programa de refinamento	SHELXL-97 (Sheldrick,2008)
Critério de observação	[I > 2 σ (I)]
Número de parâmetros	157
Correção de absorção	Multi-scan(SADABS) T _{mín} = 0,8862 T _{máx} = 0,6901
F(000)	1268
Goodness-of-fit (F2)	1,127
Índices de discordância finais	R1 = 0,0735, wR2 = 0,2353
Coeficiente de extinção	0,0020(60)
Densidade eletrônica residual (e. Å⁻³)	1,241 (3,41 Å de H11)

4.7. Discussão dos espectros de infravermelho do pré-ligante e dos complexos (5).

O pré-ligante 2,6-diacetilpiridina-bis(isoniazona) - H₂DAPISH também teve seu espectro de infravermelho registrado na faixa entre 4000-400 cm⁻¹ assim como para o complexo (5) obtido a partir do mesmo. Nas figuras 4.20 e 4.21 encontram-se reproduzidos os espectros obtidos.

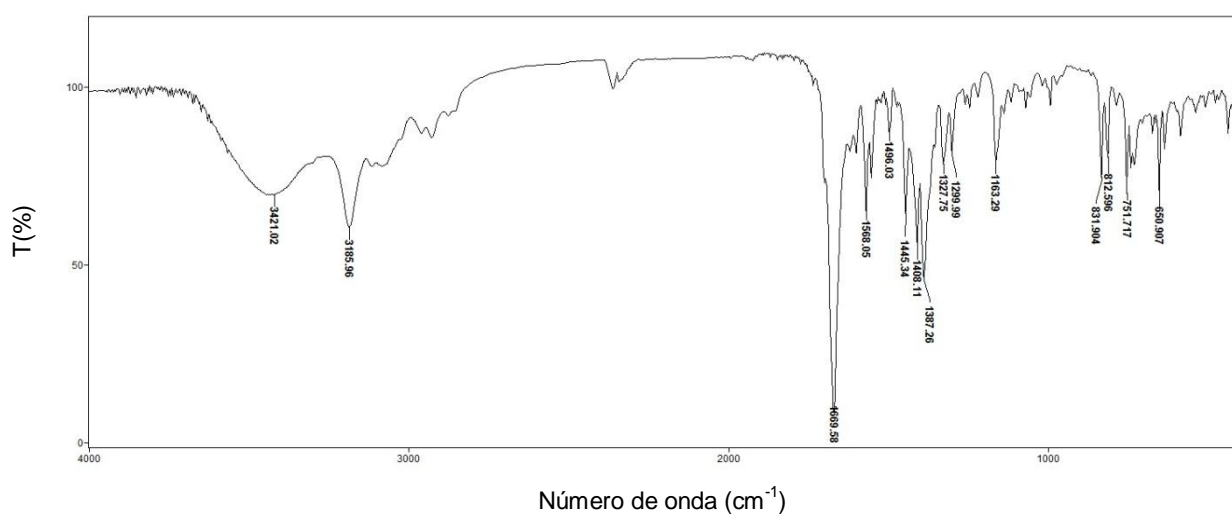


Figura 4.20. Espectro de infravermelho para o pré-ligante DATPISH.

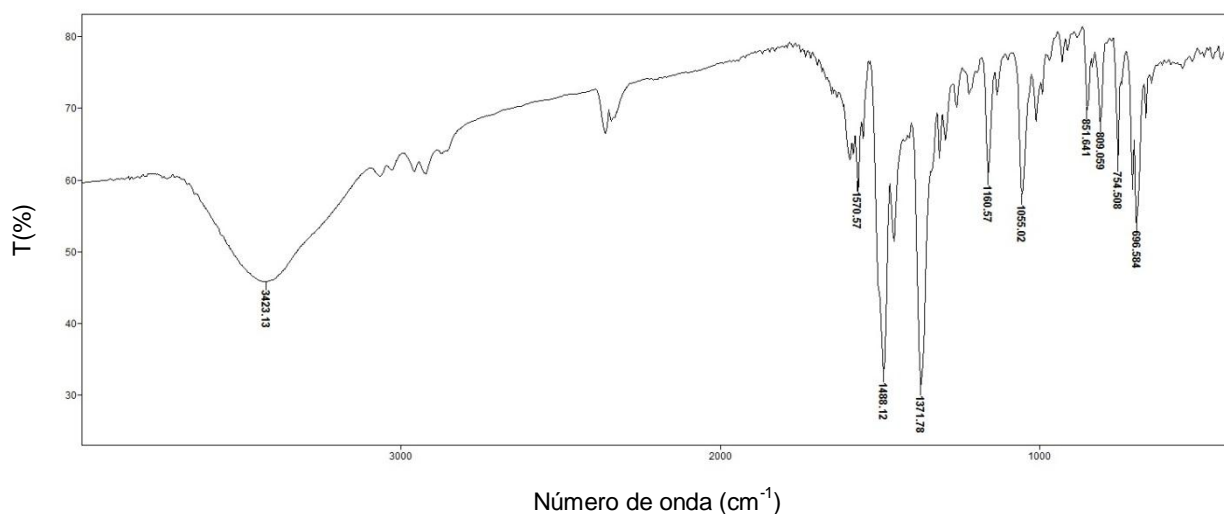


Figura 4.21. Espectro de infravermelho para o complexo (5).

Na tabela 4.13 encontram-se os valores dos estiramentos característicos da estrutura do pré-ligante e do complexo **(5)**.

Tabela 4.13. Frequências de infravermelho mais significativas (cm^{-1}) para o pré-ligante DATPISH e para os complexos **(5)**.

	$\nu(\text{NH}) + \nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C=N}) + \nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{N-N})$	$\nu(\text{C=O})$
DATPISH	3421 3185	1568 1496 1445 1408 1387	993	1669
Complexo (5)	3423	1488 1454 1371	928	1570

Analogamente aos complexos **(3)** e **(4)**, o espectro de infravermelho do complexo **(5)** possui banda referente a ligação N-H (acima de 3000 cm^{-1}) omitida devido à dupla desprotonação do ligante e a banda referente ao $\nu(\text{C=O})$ é deslocada e enfraquecida de 1669 cm^{-1} para 1570 cm^{-1} .

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Considerando os objetivos inicialmente propostos e os resultados do estudo sobre a síntese e análise estrutural de complexos de cobre(II) com hidrazonas, conclui-se que:

- I- As hidrazonas dissustituídas simétricas sintetizadas, derivadas da 2,6-diacetilpiridina, demonstraram versatilidade quanto à capacidade quelante atuando de forma neutra ou duplamente desprotonada potencializando a característica nucleófila.
- II- Foram obtidos cinco complexos de cobre(II) com estruturas inéditas a partir de três diferentes pré-ligantes. Sendo dois monômeros e três dímeros.
- III- Os complexos (1) e (2) são considerados isoestruturais assim como (3) e (4). O complexo (5) possui estrutura semelhante a (3) e (4), diferenciando-se pela sexta coordenação do centro metálico realizada pelo átomo de nitrogênio piridínico.
- IV- Nos complexos em que o átomo de cobre possui número de coordenação igual a cinco a geometria do centro metálico é piramidal de base quadrada. Para o complexo onde o centro metálico liga-se a seis sítios coordenativos o poliedro formado é octaédrico.
- V- Todos os poliedros de coordenação formados encontram-se distorcidos inicialmente previstos pelas características do ligante e verificado pelos dados de ângulos e comprimentos de ligações obtidos através da análise de difração de raios X de monocristal.
- VI- Nos complexos diméricos (3), (4) e (5) as distâncias encontradas entre os átomos de cobre(II) são maiores que a soma dos raios de van der Waals, não havendo possibilidade de interações cobre-cobre.

- VII- As estruturas cristalinas dos complexos (1), (2) e (4) apresentam ligações de hidrogênio intra e intermoleculares.
- VIII- Os complexos (3), (4) e (5) possuem estrutura semelhante ao complexo de níquel(II) que possui atividade biológica antituberculose reconhecida.¹⁶
- IX- Os índices de discordância finais da análise de difração de raios X de monocristal variam entre 0,0314 e 0,0735, indicando que a discussão estrutural foi elucidada de maneira coerente.

Como perspectiva, para os cinco complexos obtidos, pretende-se ainda realizar testes catalíticos, biológicos e outras análises de caracterização.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Cohen, S. M, *Curr. Opin. Chem. Biol*, **2007**, 11, 115.
2. Benite, A. M. C., Machado, S. P., Barreiro, E. J., *Quim. Nova*, **2007**, 30, 2062.
3. Orvig, C., Abrams, M. *Chem Reviews*, **1999**, 99, 2201.
4. Vicini, P.; Zani, F.; Cozzini, P.; Doytchinova, I.; *Eur. J. Med. Chem.* **2002**, 37, 553.
5. Bezerra-Netto, H. J. C.; Lacerda, D. I.; Miranda, A. L. P.; Alves, H. M.; Barreiro, E. J.; Fraga, C. A. M.; *Bioorg. Med. Chem.* 2006, 4, 792.
6. Kocyigit-Kaymakcioglu, B.; Rollas, S.; *Farmaco* ,**2002**, 57, 595.
7. Ragavendran, J. V.; Sriram, D.; Patel, S. K.; Reddy, I. V.; Bharathwajan, N.; Stables, J.; Yogeewari, P.; *Eur. J. Med. Chem.* **2007**, 42, 146.
8. Chitrapriya, N., Mahalingam, V., Channels, L. C., Zeller, M., Fronczek, F. R., Natarajan, K., *Inorgan. Chim. Acta*, **2008**, 361, 2841.
9. C. Pelizzi and G. Pelizzi, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, **1980**,1970.
10. Naskar, S., Corbella, M., Blake, A.J., Chattopadhyay, S.K., *Dalton Trans.*, **2007**,1150.
11. Souza, M.V. N., Vasconcelos, T. R. A., *Quím. Nova*, **2005**, 28, 678.
12. Despaigne A.A.R, Da Silva J.G., Carmo A.C.M., Sives F., Piro O.E, Castellano E.E., Beraldo H. *Polyhedron*, **2009**, 28, 3797.
13. Barreiro, E.J., Fraga, C.A.M., Miranda, A.L.P, Rodrigues, C.R. *Quím. Nova*, **2002**, 25, 129.
14. Zhou, C., Gan, L., Zhang, F., Wang, G, Jin, L. Geng, R., *Sci China Ser B-Chem*, **2009**, 52, 415;
15. Gudasi, K.B., Patil, S.A., Vavadi, R.S., Shenoy, R.V., Nethaji, M., Bling, S.W.A., *Inorg.Chim Acta*, **2006**, 359, 3229.
16. Bottari, B., Maccari, R., Monforte, F., Ottanà, R., Vigorita, M. G., Bruno, G., Nicolò, F., Rotondo, A., Rotondo, E., *Bioorg. Med. Chem.*, **2001**, 9, 2203.
17. Naskar, S., Mishra, D., Chattopadhyay, S.K., Corbella, M., Blake, A., *Dalton Trans.*, **2005**, 2428.
18. Shiver, D.F, Atkins, P. W., *Química Inorgânica*, 3ª ed., **2003**, Brookman.
19. Mangia, A., Pelizzi, C., Pelizzi, G., *Acta Cryst.*,**1974**, B30, 2146.

20. Iannelli, S., Pelizzi, C., Pelizzi, G., Tarasconi, P., *J. Chem. Cryst.*, **1996**, 26,195.
21. Andjelkovic, K., Tellgren, R., Niketic, S.R., Sladic, D., Poleti, D., *J. Chem. Cryst.*, **1999**, 29, 575.
22. Koziol, A. E., Palenik, R.C, Palenik, G. J., Wester, D.W., *Inorg. Chem. Acta*, **2006**, 359, 2569.
23. Kong, L. Q., Ju, X. P., Li, D. C., *Acta Cryst. Sec.E*, **2009**, E65, m1251.
24. Shit, S. Chakraborty, J., Samanta, B., Slawin, A. M. Z., Gramlich, V., Mitra, S., *Struct. Chem.*, **2009**, 20, 633.
25. Sheldrick, G. M.; SHELXS-97 – Programa para solução de estruturas cristalinas, **1997**.
26. Sheldrick, G. M.; SHELXL-97 – Programa para refinamento de estruturas cristalinas, **1997**.
27. Farrugia, L.J. *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32,837; WingX – Version 1.80.05.
28. Farrugia, L.J.; ORTEP-3- Programa de representação de elipsóides das estruturas cristalinas, *J. Appl. Cryst.* **1997**, 30, 565, version 2.02.
29. Brandenburg, K.; DIAMOND version 2.1c; Um programa para representação de estruturas cristalinas.
30. Carcelli, M.; Mazza, P.; Pelizzi, C.; Pelizzi, G.; Zani, F. *J. Inorg. Biochem.* **1995**, 57, 43.
31. Mazza, P.; Orcesi, M.; Pelizzi, C.; Pelizzi, G.; Pedieri, G.; Zani, F. *J. Inorg. Biochem.* **1992**, 48, 251.
32. C. Pelizzi, G. Pelizzi, G. Predieri, F. Vitali, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 2387.
33. Hahn, T. *International Tables for Crystallography*, Vol A Space-Group Symmetry, **1987**. 2nd Ed., The International Union of Crystallography, D. Reudel Publishing Company, Dordrecht, Holland.
34. C. Lorenzini, C. Pelizzi, G. Pelizzi, G. Predieri. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 721. **1983**.
35. T.J. Giordano. G.J. Palenik, R.C. Palenik, D.A. Sullivan. *Inorg. Chem.*, 18, 2445, **1979**.
36. J.E. Thomas. R.C. Palenik, G.J. Palenik, *Inorg. Chim. Acta*, 37, L459, **1979**.

ANEXO I: RELATÓRIOS CRISTALOGRÁFICOS

Relatório Cristalográfico da Estrutura (1)

Tabela A-1.1. Comprimentos de ligações (Å) para (1).

Cu1-N1	1,936(3)	Cu1-N2	2,049(3)
Cu1-N4	2,056(3)	Cu1-Cl2	2,222(1)
Cu1-Cl1	2,428(1)	N2-C6	1,289(4)
N2-N3	1,381(4)	N1-C1	1,334(4)
N1-C5	1,336(4)	N5-C17	1,354(5)
N5-N4	1,389(4)	N5-H5A	0,91(5)
N4-C8	1,290(4)	N3-C10	1,368(5)
N3-H3A	0,80(3)	C17-O2	1,218(5)
C17-C18	1,500(6)	C13-C14	1,369(6)
C13-C12	1,376(5)	C13-H13	0,93
C6-C5	1,473(5)	C6-C7	1,496(5)
C2-C1	1,383(5)	C2-C3	1,389(5)
C2-H2	0,93	C8-C1	1,481(5)
C8-C9	1,483(5)	C11-C12	1,363(5)
C11-C16	1,386(5)	C11-C10	1,492(5)
C18-C23	1,371(6)	C18-C19	1,385(5)
C15-C14	1,344(6)	C15-C16	1,379(6)
C15-H15	0,93	C5-C4	1,394(5)
C4-C3	1,360(5)	C4-H4	0,93
C7-H7A	0,96	C7-H7B	0,96
C7-H7C	0,96	C3-H3	0,93
C10-O1	1,215(4)	C12-H12	0,93

C9-H9A	0,96	C9-H9B	0,96
C9-H9C	0,96	C16-H16	0,93
C21-C20	1,350(7)	C21-C22	1,392(7)
C21-H21	0,93	C23-C22	1,414(6)
C23-H23	0,93	C14-H14	0,93
C19-C20	1,373(6)	C19-H19	0,93
C20-H20	0,93	C22-H22	0,93
O3-H3C	1,17(4)		

Tabela A-1.2. Ângulos de ligações (°) para (1).

N1-Cu1-N2	77,56(1)	N1-Cu1-N4	78,04(1)
N2-Cu1-N4	153,90(1)	N1-Cu1-Cl2	154,25(9)
N2-Cu1-Cl2	95,92(8)	N4-Cu1-Cl2	102,07(9)
N1-Cu1-Cl1	100,00(9)	N2-Cu1-Cl1	96,35(8)
N4-Cu1-Cl1	96,86(8)	Cl2-Cu1-Cl1	105,51(4)
C6-N2-N3	120,3(3)	C6-N2-Cu1	117,0(2)
N3-N2-Cu1	122,7(2)	C1-N1-C5	122,5(3)
C1-N1-Cu1	118,7(2)	C5-N1-Cu1	118,9(2)
C17-N5-N4	119,9(3)	C17-N5-H5A	123,(3)
N4-N5-H5A	108,(3)	C8-N4-N5	120,6(3)
C8-N4-Cu1	116,8(2)	N5-N4-Cu1	122,5(2)
C10-N3-N2	123,9(3)	C10-N3-H3A	120,(3)
N2-N3-H3A	107,(3)	O2-C17-N5	121,3(4)
O2-C17-C18	122,6(4)	N5-C17-C18	116,0(4)
C14-C13-C12	119,6(4)	C14-C13-H13	120,2
C12-C13-H13	120,2	N2-C6-C5	113,0(3)

N2-C6-C7	126,3(3)	C5-C6-C7	120,3(3)
C1-C2-C3	118,8(4)	C1-C2-H2	120,6
C3-C2-H2	120,6	N4-C8-C1	112,7(3)
N4-C8-C9	126,7(3)	C1-C8-C9	120,5(3)
C12-C11-C16	119,4(3)	C12-C11-C10	121,9(3)
C16-C11-C10	118,4(3)	C23-C18-C19	119,2(4)
C23-C18-C17	123,6(4)	C19-C18-C17	117,1(4)
C14-C15-C16	119,6(4)	C14-C15-H15	120,2
C16-C15-H15	120,2	N1-C5-C4	119,4(3)
N1-C5-C6	112,9(3)	C4-C5-C6	127,5(3)
C3-C4-C5	119,3(3)	C3-C4-H4	120,3
C5-C4-H4	120,3	C6-C7-H7A	109,5
C6-C7-H7B	109,5	H7A-C7-H7B	109,5
C6-C7-H7C	109,5	H7A-C7-H7C	109,5
H7B-C7-H7C	109,5	C4-C3-C2	120,1(3)
C4-C3-H3	120	C2-C3-H3	120
O1-C10-N3	122,4(4)	O1-C10-C11	123,6(4)
N3-C10-C11	113,9(3)	C11-C12-C13	120,1(4)
C11-C12-H12	119,9	C13-C12-H12	119,9
N1-C1-C2	119,8(3)	N1-C1-C8	113,7(3)
C2-C1-C8	126,5(3)	C8-C9-H9A	109,5
C8-C9-H9B	109,5	H9A-C9-H9B	109,5
C8-C9-H9C	109,5	H9A-C9-H9C	109,5
H9B-C9-H9C	109,5	C15-C16-C11	120,0(4)
C15-C16-H16	120	C11-C16-H16	120
C20-C21-C22	121,2(5)	C20-C21-H21	119,4

C22-C21-H21	119,4	C18-C23-C22	120,8(4)
C18-C23-H23	119,6	C22-C23-H23	119,6
C15-C14-C13	121,3(4)	C15-C14-H14	119,4
C13-C14-H14	119,4	C20-C19-C18	120,4(5)
C20-C19-H19	119,8	C18-C19-H19	119,8
C21-C20-C19	120,7(5)	C21-C20-H20	119,7
C19-C20-H20	119,7	C21-C22-C23	117,7(5)
C21-C22-H22	121,1	C23-C22-H22	121,1

Tabela A-1.3. Distâncias de ligação de hidrogênio (Å) e ângulos (°) para (1).

	Doador-H	Aceptor-H	Doador-Aceptor	Ângulo
N3-H3A...Cl2	0,80(3)	2,63(4)	3,239(4)	135,0
N5-H5A...O3#1	0,91(5)	2,11(5)	2,992(5)	161,0

Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes:

#1 $x+1/2, -y+1/2, -z+1$

Relatório Cristalográfico da Estrutura (2)

Tabela A-2.1. Comprimentos de ligações (Å) para (2).

Br2-Cu1	2,362(4)	Cu1-N1	1,942(2)
Cu1-N2	2,048(2)	Cu1-N4	2,054(2)
Cu1-Br1	2,556(5)	N1-C5	1,328(3)
N1-C1	1,331(3)	C3-C4	1,371(4)
C3-C2	1,383(4)	C3-H3	0,93
C2-C1	1,381(4)	C2-H2	0,93
C5-C4	1,396(4)	C5-C6	1,478(4)
C8-N4	1,282(4)	C8-C9	1,484(4)
C8-C1	1,491(4)	C9-H9A	0,96
C9-H9B	0,96	C9-H9C	0,96
C7-C6	1,485(4)	C7-H7A	0,96
C7-H7B	0,96	C7-H7C	0,96
C4-H4	0,93	C6-N2	1,282(4)
N4-N5	1,387(3)	N2-N3	1,378(3)
N5-C17	1,350(4)	N5-H5A	0,75(3)
N3-C10	1,386(4)	N3-H3A	0,75(3)
C17-O2	1,216(3)	C17-C18	1,496(4)
C10-O1	1,206(3)	C10-C11	1,480(4)
C18-C19	1,372(4)	C18-C23	1,382(5)
C11-C12	1,375(4)	C11-C16	1,400(4)
C19-C20	1,379(5)	C19-H19	0,93

C12-C13	1,375(5)	C12-H12	0,93
C16-C15	1,374(5)	C16-H16	0,93
C23-C22	1,389(5)	C23-H23	0,93
C20-C21	1,365(6)	C20-H20	0,93
C15-C14	1,350(5)	C15-H15	0,93
C21-C22	1,388(6)	C21-H21	0,93
C13-C14	1,372(5)	C13-H13	0,93
C22-H22	0,93	C14-H14	0,93
O3-H3C	1,18(3)	O3-H3B	1,06(6)

Tabela A-2.2. Ângulos de ligações (°) para (2).

N1-Cu1-N2	77,46(9)	N1-Cu1-N4	78,20(9)
N2-Cu1-N4	154,24(9)	N1-Cu1-Br2	153,76(7)
N2-Cu1-Br2	96,64(7)	N4-Cu1-Br2	101,46(7)
N1-Cu1-Br1	99,18(7)	N2-Cu1-Br1	95,08(6)
N4-Cu1-Br1	97,02(6)	Br2-Cu1-Br1	106,843(2)
C5-N1-C1	123,0(2)	C5-N1-Cu1	118,60(2)
C1-N1-Cu1	118,39(2)	C4-C3-C2	121,3(3)
C4-C3-H3	119,3	C2-C3-H3	119,3
C1-C2-C3	118,4(3)	C1-C2-H2	120,8
C3-C2-H2	120,8	N1-C5-C4	120,0(3)
N1-C5-C6	113,3(2)	C4-C5-C6	126,6(2)
N4-C8-C9	127,2(3)	N4-C8-C1	112,9(2)
C9-C8-C1	119,9(3)	N1-C1-C2	119,6(3)
N1-C1-C8	113,5(2)	C2-C1-C8	126,8(3)

C8-C9-H9A	109,5	C8-C9-H9B	109,5
H9A-C9-H9B	109,5	C8-C9-H9C	109,5
H9A-C9-H9C	109,5	H9B-C9-H9C	109,5
C6-C7-H7A	109,5	C6-C7-H7B	109,5
H7A-C7-H7B	109,5	C6-C7-H7C	109,5
H7A-C7-H7C	109,5	H7B-C7-H7C	109,5
C3-C4-C5	117,6(3)	C3-C4-H4	121,2
C5-C4-H4	121,2	N2-C6-C5	112,6(2)
N2-C6-C7	127,0(3)	C5-C6-C7	120,1(3)
C8-N4-N5	119,8(2)	C8-N4-Cu1	116,90(2)
N5-N4-Cu1	123,31(2)	C6-N2-N3	120,3(2)
C6-N2-Cu1	117,34(2)	N3-N2-Cu1	122,30(2)
C17-N5-N4	120,5(2)	C17-N5-H5A	116,(2)
N4-N5-H5A	116,(2)	N2-N3-C10	124,4(3)
N2-N3-H3A	108,(3)	C10-N3-H3A	121,(3)
O2-C17-N5	120,5(3)	O2-C17-C18	122,9(3)
N5-C17-C18	116,5(3)	O1-C10-N3	122,3(3)
O1-C10-C11	124,5(3)	N3-C10-C11	113,1(3)
C19-C18-C23	119,1(3)	C19-C18-C17	117,4(3)
C23-C18-C17	123,5(3)	C12-C11-C16	117,8(3)
C12-C11-C10	123,4(2)	C16-C11-C10	118,6(3)
C18-C19-C20	120,8(4)	C18-C19-H19	119,6
C20-C19-H19	119,6	C11-C12-C13	121,2(3)
C11-C12-H12	119,4	C13-C12-H12	119,4
C15-C16-C11	120,3(3)	C15-C16-H16	119,8
C11-C16-H16	119,8	C18-C23-C22	121,0(4)

C18-C23-H23	119,5	C22-C23-H23	119,5
C21-C20-C19	119,9(4)	C21-C20-H20	120,1
C19-C20-H20	120,1	C14-C15-C16	120,6(3)
C14-C15-H15	119,7	C16-C15-H15	119,7
C20-C21-C22	120,8(4)	C20-C21-H21	119,6
C22-C21-H21	119,6	C14-C13-C12	119,8(4)
C14-C13-H13	120,1	C12-C13-H13	120,1
C21-C22-C23	118,5(4)	C21-C22-H22	120,8
C23-C22-H22	120,8	C15-C14-C13	120,2(4)
C15-C14-H14	119,9	C13-C14-H14	119,9
H3C-O3-H3B	73,(3)		

Tabela A-2.3. Distâncias de ligação de hidrogênio (Å) e ângulos (°) para (2).

	Doador-H	Aceptor-H	Doador-Aceptor	Ângulo
O3-H3B...O2#1	1,06(6)	1,77(6)	2,753(4)	152,0
N5-H5A...O3#2	0,75(3)	2,44(3)	3,146(5)	159,0
N3-H3A...Br2	0,75(3)	2,74(3)	3,320(3)	137,0

Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes:

#1 $x, y+1, z+1$ #2 $x-1/2, -y+3/2, -z+1$

Relatório Cristalográfico da Estrutura (3)

Tabela A-3.1. Comprimentos de ligações (Å) para (3).

Cu1-N2	1,924(3)	Cu1-N7	1,965(3)
Cu1-O1	1,982(2)	Cu1-O3	2,143(2)
Cu1-N1	2,165(3)	Cu2-N9	1,917(3)
Cu2-N4	1,960(3)	Cu2-O4	1,972(2)
Cu2-O2	2,139(2)	Cu2-N6	2,178(3)
N6-C28	1,339(4)	N6-C24	1,348(4)
N10-C40	1,327(4)	N10-N9	1,377(4)
N9-C31	1,284(4)	O4-C40	1,284(4)
C40-C41	1,478(5)	C27-C26	1,365(5)
C27-C28	1,377(4)	C27-H27	0,93
C31-C24	1,477(5)	C31-C32	1,484(5)
C24-C25	1,386(4)	C25-C26	1,371(5)
C25-H25	0,93	C28-C29	1,472(4)
C26-H26	0,93	C32-H32A	0,96
C32-H32B	0,96	C32-H32C	0,96
N1-C1	1,348(4)	N1-C5	1,353(4)
N2-C6	1,285(4)	N2-N3	1,373(4)
N3-C10	1,336(4)	O1-C10	1,277(4)
C10-C11	1,491(4)	C5-C4	1,382(4)
C5-C6	1,464(5)	C1-C2	1,390(4)
C1-C8	1,468(4)	C6-C7	1,498(5)
C3-C2	1,365(5)	C3-C4	1,380(5)
C3-H3	0,93	C11-C12	1,370(5)
C11-C16	1,379(4)	C4-H4	0,93

C2-H2	0,93	C8-N4	1,299(4)
C8-C9	1,493(4)	C29-N7	1,289(4)
C29-C30	1,492(4)	N7-N8	1,383(3)
N4-N5	1,379(3)	N8-C33	1,328(4)
N5-C17	1,328(4)	C33-O3	1,267(4)
C33-C34	1,491(4)	O2-C17	1,266(4)
C46-C45	1,381(5)	C46-C41	1,382(5)
C46-H46	0,93	C41-C42	1,385(5)
C42-C43	1,373(5)	C42-H42	0,93
C48-N11	1,449(5)	C48-H48A	0,96
C48-H48B	0,96	C48-H48C	0,96
C30-H30A	0,96	C30-H30B	0,96
C30-H30C	0,96	C34-C35	1,381(4)
C34-C39	1,392(4)	C35-C36	1,380(5)
C35-H35	0,93	C43-C44	1,366(6)
C43-H43	0,93	C39-C38	1,381(5)
C39-H39	0,93	C38-C37	1,368(5)
C38-H38	0,93	C37-C36	1,366(5)
C37-H37	0,93	C23-C22	1,376(5)
C23-C18	1,388(5)	C23-H23	0,93
C19-C18	1,380(5)	C19-C20	1,381(5)
C19-H19	0,93	C18-C17	1,489(4)
C16-C15	1,375(5)	C16-H16	0,93
C12-C13	1,373(5)	C12-H12	0,93
C14-C15	1,367(5)	C14-C13	1,371(5)
C14-H14	0,93	C15-H15	0,93

C13-H13	0,93	C36-H36	0,93
C20-C21	1,369(5)	C20-H20	0,93
C22-C21	1,375(6)	C22-H22	0,93
C21-H21	0,93	C44-C45	1,372(6)
C44-H44	0,93	C45-H45	0,93
C7-H7A	0,96	C7-H7B	0,96
C7-H7C	0,96	C49-N11	1,450(5)
C49-H49A	0,96	C49-H49B	0,96
C49-H49C	0,96	N11-C47	1,317(5)
C47-O5	1,225(5)	C47-H47	0,93
C51-N12	1,450(7)	C51-H51C	0,96
C51-H51B	0,96	C51-H51A	0,96
C50-N12	1,259(9)	C50-O6	1,305(9)
C50-H50	0,93	C52-N12	1,441(6)
C52-H52B	0,96	C52-H52A	0,96
C52-H52C	0,96	C9-H9A	0,96
C9-H9B	0,96	C9-H9C	0,96

Tabela A-3.2. Ângulos de ligações (°) para (3).

N2-Cu1-N7	173,69(1)	N2-Cu1-O1	79,04(1)
N7-Cu1-O1	97,55(9)	N2-Cu1-O3	108,69(1)
N7-Cu1-O3	77,48(9)	O1-Cu1-O3	112,17(9)
N2-Cu1-N1	78,29(1)	N7-Cu1-N1	103,71(1)
O1-Cu1-N1	153,86(9)	O3-Cu1-N1	87,45(9)
N9-Cu2-N4	173,63(1)	N9-Cu2-O4	79,46(1)
N4-Cu2-O4	96,52(10)	N9-Cu2-O2	108,65(1)
N4-Cu2-O2	77,42(9)	O4-Cu2-O2	112,55(9)
N9-Cu2-N6	78,39(1)	N4-Cu2-N6	104,37(1)
O4-Cu2-N6	154,65(1)	O2-Cu2-N6	86,27(9)
C28-N6-C24	118,8(3)	C28-N6-Cu2	129,8(2)
C24-N6-Cu2	107,3(2)	C40-N10-N9	107,7(3)
C31-N9-N10	121,0(3)	C31-N9-Cu2	121,3(2)
N10-N9-Cu2	117,7(2)	C40-O4-Cu2	110,6(2)
O4-C40-N10	124,5(3)	O4-C40-C41	117,9(3)
N10-C40-C41	117,6(3)	C26-C27-C28	119,8(3)
C26-C27-H27	120,1	C28-C27-H27	120,1
N9-C31-C24	113,4(3)	N9-C31-C32	124,3(3)
C24-C31-C32	122,3(3)	N6-C24-C25	122,0(3)
N6-C24-C31	115,8(3)	C25-C24-C31	122,2(3)
C26-C25-C24	118,3(3)	C26-C25-H25	120,8
C24-C25-H25	120,8	N6-C28-C27	121,2(3)
N6-C28-C29	118,5(3)	C27-C28-C29	120,1(3)
C27-C26-C25	119,6(3)	C27-C26-H26	120,2
C25-C26-H26	120,2	C31-C32-H32A	109,5

C31-C32-H32B	109,5	H32A-C32-H32B	109,5
C31-C32-H32C	109,5	H32A-C32-H32C	109,5
H32B-C32-H32C	109,5	C1-N1-C5	118,7(3)
C1-N1-Cu1	129,8(2)	C5-N1-Cu1	107,4(2)
C6-N2-N3	120,9(3)	C6-N2-Cu1	121,0(2)
N3-N2-Cu1	118,0(2)	C10-N3-N2	107,6(3)
C10-O1-Cu1	110,9(2)	O1-C10-N3	124,4(3)
O1-C10-C11	118,8(3)	N3-C10-C11	116,8(3)
N1-C5-C4	122,0(3)	N1-C5-C6	115,9(3)
C4-C5-C6	122,1(3)	N1-C1-C2	121,3(3)
N1-C1-C8	119,2(3)	C2-C1-C8	119,2(3)
N2-C6-C5	113,5(3)	N2-C6-C7	123,6(3)
C5-C6-C7	122,9(3)	C2-C3-C4	119,9(3)
C2-C3-H3	120,1	C4-C3-H3	120,1
C12-C11-C16	119,3(3)	C12-C11-C10	118,9(3)
C16-C11-C10	121,7(3)	C3-C4-C5	118,6(3)
C3-C4-H4	120,7	C5-C4-H4	120,7
C3-C2-C1	119,3(3)	C3-C2-H2	120,3
C1-C2-H2	120,3	N4-C8-C1	116,6(3)
N4-C8-C9	122,3(3)	C1-C8-C9	120,9(3)
N7-C29-C28	116,2(3)	N7-C29-C30	122,6(3)
C28-C29-C30	121,0(3)	C29-N7-N8	117,0(3)
C29-N7-Cu1	126,0(2)	N8-N7-Cu1	116,83(2)
C8-N4-N5	117,0(3)	C8-N4-Cu2	125,6(2)
N5-N4-Cu2	117,35(2)	C33-N8-N7	110,2(2)
C17-N5-N4	110,2(3)	O3-C33-N8	126,5(3)

O3-C33-C34	118,8(3)	N8-C33-C34	114,7(3)
C33-O3-Cu1	106,93(2)	C17-O2-Cu2	107,35(2)
C45-C46-C41	120,0(4)	C45-C46-H46	120
C41-C46-H46	120	C46-C41-C42	118,9(3)
C46-C41-C40	119,8(3)	C42-C41-C40	121,3(3)
C43-C42-C41	120,4(4)	C43-C42-H42	119,8
C41-C42-H42	119,8	N11-C48-H48A	109,5
N11-C48-H48B	109,5	H48A-C48-H48B	109,5
N11-C48-H48C	109,5	H48A-C48-H48C	109,5
H48B-C48-H48C	109,5	C29-C30-H30A	109,5
C29-C30-H30B	109,5	H30A-C30-H30B	109,5
C29-C30-H30C	109,5	H30A-C30-H30C	109,5
H30B-C30-H30C	109,5	C35-C34-C39	118,4(3)
C35-C34-C33	120,0(3)	C39-C34-C33	121,6(3)
C36-C35-C34	120,1(4)	C36-C35-H35	120
C34-C35-H35	120	C44-C43-C42	120,5(4)
C44-C43-H43	119,7	C42-C43-H43	119,7
C38-C39-C34	120,5(3)	C38-C39-H39	119,7
C34-C39-H39	119,7	C37-C38-C39	120,5(4)
C37-C38-H38	119,8	C39-C38-H38	119,8
C36-C37-C38	119,2(4)	C36-C37-H37	120,4
C38-C37-H37	120,4	C22-C23-C18	120,6(4)
C22-C23-H23	119,7	C18-C23-H23	119,7
C18-C19-C20	121,2(4)	C18-C19-H19	119,4
C20-C19-H19	119,4	C19-C18-C23	118,1(3)
C19-C18-C17	122,8(3)	C23-C18-C17	119,1(3)

C15-C16-C11	120,3(4)	C15-C16-H16	119,8
C11-C16-H16	119,8	C11-C12-C13	120,3(4)
C11-C12-H12	119,9	C13-C12-H12	119,9
C15-C14-C13	120,0(4)	C15-C14-H14	120
C13-C14-H14	120	C14-C15-C16	119,8(4)
C14-C15-H15	120,1	C16-C15-H15	120,1
C14-C13-C12	120,1(4)	C14-C13-H13	119,9
C12-C13-H13	119,9	C37-C36-C35	121,3(4)
C37-C36-H36	119,3	C35-C36-H36	119,3
C21-C20-C19	120,1(4)	C21-C20-H20	119,9
C19-C20-H20	119,9	C21-C22-C23	120,6(4)
C21-C22-H22	119,7	C23-C22-H22	119,7
C20-C21-C22	119,4(4)	C20-C21-H21	120,3
C22-C21-H21	120,3	C43-C44-C45	119,6(4)
C43-C44-H44	120,2	C45-C44-H44	120,2
C44-C45-C46	120,5(4)	C44-C45-H45	119,8
C46-C45-H45	119,8	C6-C7-H7A	109,5
C6-C7-H7B	109,5	H7A-C7-H7B	109,5
C6-C7-H7C	109,5	H7A-C7-H7C	109,5
H7B-C7-H7C	109,5	N11-C49-H49A	109,5
N11-C49-H49B	109,5	H49A-C49-H49B	109,5
N11-C49-H49C	109,5	H49A-C49-H49C	109,5
H49B-C49-H49C	109,5	C47-N11-C48	121,3(4)
C47-N11-C49	119,9(4)	C48-N11-C49	118,4(3)
O5-C47-N11	125,8(5)	O5-C47-H47	117,1
N11-C47-H47	117,1	N12-C51-H51C	109,5

N12-C51-H51B	109,5	H51C-C51-H51B	109,5
N12-C51-H51A	109,5	H51C-C51-H51A	109,5
H51B-C51-H51A	109,5	N12-C50-O6	120,2(8)
N12-C50-H50	119,9	O6-C50-H50	119,9
N12-C52-H52B	109,5	N12-C52-H52A	109,5
H52B-C52-H52A	109,5	N12-C52-H52C	109,5
H52B-C52-H52C	109,5	H52A-C52-H52C	109,5
O2-C17-N5	126,3(3)	O2-C17-C18	119,0(3)
N5-C17-C18	114,8(3)	C50-N12-C52	118,8(7)
C50-N12-C51	124,2(6)	C52-N12-C51	116,8(5)
C8-C9-H9A	109,5	C8-C9-H9B	109,5
H9A-C9-H9B	109,5	C8-C9-H9C	109,5
H9A-C9-H9C	109,5	H9B-C9-H9C	109,5

Relatório Cristalográfico da Estrutura (4)

Tabela A-4.1. Comprimentos de ligações (Å) para (4).

O2-C17	1,288(9)	C38-H38	0,93
O2-Cu1	1,979(5)	C37-H37	0,93
N10-C33	1,344(10)	Cu1-N4	1,888(6)
N10-N9	1,380(9)	Cu1-N1	2,244(6)
O3-C33	1,283(9)	N4-C6	1,286(9)
O3-Cu1	2,099(5)	N4-N5	1,375(9)
N9-C8#1	1,281(9)	N1-C1	1,350(9)
N9-Cu1	1,951(6)	N1-C5	1,356(9)
C8-N9#1	1,281(9)	C17-N5	1,335(9)
C8-C1	1,471(1)	C17-C18	1,467(1)
C8-C9	1,487(1)	C6-C5	1,472(1)
C33-C34	1,485(1)	C6-C7	1,503(1)
C9-H9B	0,96	C18-C19	1,395(1)
C9-H9C	0,96	C18-C23	1,419(1)
C9-H9A	0,96	C5-C4	1,374(1)
N15-C47	1,39(3)	C23-N6	1,345(1)
N15-C48	1,54(3)	C23-C22	1,420(1)
N15-C49	1,58(2)	N6-H6A	0,86
C49-H49C	0,96	N6-H6B	0,86
C49-H49A	0,96	C1-C2	1,395(1)
C49-H49B	0,96	C19-C20	1,366(1)
C48-O5	1,05(2)	C19-H19	0,93
C48-H48	0,93	C2-C3	1,357(1)
C47-H47C	0,96	C2-H2	0,93
C47-H47B	0,96	C4-C3	1,372(1)
C47-H47A	0,96	C4-H4	0,93
C34-C39	1,379(1)	C7-H7A	0,96
C34-C35	1,390(1)	C7-H7B	0,96
C39-C38	1,382(1)	C7-H7C	0,96
C39-H39	0,93	C22-C21	1,343(1)
C35-N13	1,364(1)	C22-H22	0,93
C35-C36	1,391(1)	C21-C20	1,374(1)
N13-H13A	0,86	C21-H21	0,93
N13-H13B	0,86	C3-H3	0,93
C36-C37	1,331(1)	C20-H20	0,93
C36-H36	0,93		
C38-C37	1,375(1)		

Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes

#1 $-x+1, y, -z+1/2$

Tabela A-4.2. Ângulos de ligações (°) para (4).

C17-O2-Cu1	110,1(5)	N9-Cu1-O3	78,7(3)
C33-N10-N9	111,2(6)	O2-Cu1-O3	113,7(2)
C33-O3-Cu1	108,6(5)	N4-Cu1-N1	77,8(3)
C8#1-N9-N10	118,3(7)	N9-Cu1-N1	99,7(3)
C8#1-N9-Cu1	125,1(6)	O2-Cu1-N1	155,1(2)
N10-N9-Cu1	116,6(5)	O3-Cu1-N1	84,3(2)
N9#1-C8-C1	115,6(7)	C6-N4-N5	119,9(6)
N9#1-C8-C9	122,6(8)	C6-N4-Cu1	122,2(5)
C1-C8-C9	121,7(8)	N5-N4-Cu1	117,7(5)
O3-C33-N10	124,1(7)	C1-N1-C5	119,8(7)
O3-C33-C34	118,7(8)	C1-N1-Cu1	127,6(5)
N10-C33-C34	117,2(8)	C5-N1-Cu1	103,5(5)
C8-C9-H9B	109,5	O2-C17-N5	123,3(7)
C8-C9-H9C	109,5	O2-C17-C18	117,5(8)
H9B-C9-H9C	109,5	N5-C17-C18	119,1(8)
C8-C9-H9A	109,5	C17-N5-N4	108,4(6)
H9B-C9-H9A	109,5	N4-C6-C5	113,1(7)
H9C-C9-H9A	109,5	N4-C6-C7	125,1(7)
C47-N15-C48	131(2)	C5-C6-C7	121,8(8)
C47-N15-C49	106(3)	C19-C18-C23	117,9(8)
C48-N15-C49	120,2(1)	C19-C18-C17	117,4(8)
N15-C49-H49C	109,5	C23-C18-C17	124,7(9)
N15-C49-H49A	109,5	N1-C5-C4	120,7(8)
H49C-C49-H49A	109,5	N1-C5-C6	115,6(7)
N15-C49-H49B	109,5	C4-C5-C6	123,6(9)
H49C-C49-H49B	109,5	N6-C23-C18	123,5(8)
H49A-C49-H49B	109,5	N6-C23-C22	119,6(9)
O5-C48-N15	111,8(19)	C18-C23-C22	116,9(9)
O5-C48-H48	124,1	C23-N6-H6A	120
N15-C48-H48	124,1	C23-N6-H6B	120
N15-C47-H47C	109,5	H6A-N6-H6B	120
N15-C47-H47B	109,5	N1-C1-C2	120,2(8)
H47C-C47-H47B	109,5	N1-C1-C8	117,5(7)
N15-C47-H47A	109,5	C2-C1-C8	122,1(9)
H47C-C47-H47A	109,5	C20-C19-C18	123,1(9)

H47B-C47-H47A	109,5	C20-C19-H19	118,4
C39-C34-C35	116,6(8)	C18-C19-H19	118,4
C39-C34-C33	117,7(8)	C3-C2-C1	119,1(8)
C35-C34-C33	125,7(9)	C3-C2-H2	120,4
C34-C39-C38	123,7(9)	C1-C2-H2	120,4
C34-C39-H39	118,2	C3-C4-C5	119,2(8)
C38-C39-H39	118,2	C3-C4-H4	120,4
N13-C35-C34	122,9(9)	C5-C4-H4	120,4
N13-C35-C36	118,4(1)	C6-C7-H7A	109,5
C34-C35-C36	118,7(9)	C6-C7-H7B	109,5
C35-N13-H13A	120	H7A-C7-H7B	109,5
C35-N13-H13B	120	C6-C7-H7C	109,5
H13A-N13-H13B	120	H7A-C7-H7C	109,5
C37-C36-C35	123,6(9)	H7B-C7-H7C	109,5
C37-C36-H36	118,2	C21-C22-C23	122,7(1)
C35-C36-H36	118,2	C21-C22-H22	118,6
C37-C38-C39	118,3(1)	C23-C22-H22	118,6
C37-C38-H38	120,9	C22-C21-C20	120,5(9)
C39-C38-H38	120,9	C22-C21-H21	119,7
C36-C37-C38	119,1(9)	C20-C21-H21	119,7
C36-C37-H37	120,5	C2-C3-C4	120,4(8)
C38-C37-H37	120,5	C2-C3-H3	119,8
N4-Cu1-N9	172,0(3)	C4-C3-H3	119,8
N4-Cu1-O2	80,1(3)	C19-C20-C21	118,8(1)
N9-Cu1-O2	100,7(2)	C19-C20-H20	120,6

Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes:

#1 $-x+1, y, -z+1/2$

Tabela A-4.3. Distâncias de ligação de hidrogênio (Å) e ângulos (°) para (4).

	Doador-H	Aceptor-H	Doador-Aceptor	Ângulo
N13-H13A...N10	0,86	2,05	2,698(1)	130,9
N13-H13B...O5#2	0,86	2,47	3,265(1)	155,0
N6-H6A...N5	0,86	2,09	2,733(1)	130,7
N6-H6B...O3#3	0,86	2,43	3,146(9)	141,5

Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes:

#1 $-x+1, y, -z+1/2$ #2 $x, -y+1, z-1/2$ #3 $-x+1, -y, -z+1$

Relatório Cristalográfico da Estrutura (5)

Tabela A-5.1. Comprimentos de ligações (Å) para (5).

Cu1-N2	1,932(3)	Cu1-N2#2	1,932(3)
Cu1-O1	2,044(3)	Cu1-O1#2	2,044(2)
Cu1-N1	2,454(3)	Cu1-N1#1	2,454(3)
N2-C16	1,294(5)	N2-N3	1,380(5)
N3-C20	1,322(5)	N1-C3#3	1,339(4)
N1-C3	1,339(4)	N1-Cu1#1	2,454(3)
N4-C24	1,329(6)	N4-C23	1,345(7)
C3-C15	1,386(5)	C3-C16	1,481(5)
C16-C17	1,486(5)	C15-C14	1,374(5)
C15-H1	0,93	C14-C15#3	1,374(5)
C14-H2	0,93	C17-H5A	0,96
C17-H5B	0,96	C17-H5C	0,96
C20-O1	1,275(4)	C20-C21	1,492(5)
C21-C25	1,372(6)	C21-C22	1,383(5)
C22-C23	1,371(6)	C22-H11	0,93
C25-C24	1,399(6)	C25-H8	0,93
C23-H10	0,93	C24-H9	0,93

Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes:

#1 $x, -y+3/2, -z+2$ #2 $-x+1/2, y, -z+2$ #3 $-x+1/2, -y+3/2, z$

Tabela A-5.2. Ângulos de ligações (°) para (5).

N2-Cu1-N2#2	171,50(2)	N2-Cu1-O1	79,58(1)
N2#2-Cu1-O1	104,90(1)	N2-Cu1-O1#2	104,90(1)
N2#2-Cu1-O1#2	79,58(1)	O1-Cu1-O1#2	118,06(2)
N2-Cu1-N1	74,13(9)	N2#2-Cu1-N1	100,01(9)
O1-Cu1-N1	151,83(8)	O1#2-Cu1-N1	79,04(10)
N2-Cu1-N1#1	100,01(9)	N2#2-Cu1-N1#1	74,13(9)
O1-Cu1-N1#1	79,04(1)	O1#2-Cu1-N1#1	151,83(8)
N1-Cu1-N1#1	95,58(1)	C16-N2-N3	119,1(3)
C16-N2-Cu1	124,2(3)	N3-N2-Cu1	116,6(2)
C20-N3-N2	108,8(3)	C3#3-N1-C3	119,6(5)
C3#3-N1-Cu1	124,67(2)	C3-N1-Cu1	100,14(2)
C3#3-N1-Cu1#1	100,13(2)	C3-N1-Cu1#1	124,67(2)
Cu1-N1-Cu1#1	84,42(1)	C24-N4-C23	117,0(4)
N1-C3-C15	121,3(4)	N1-C3-C16	116,5(3)
C15-C3-C16	122,1(4)	N2-C16-C3	114,1(3)
N2-C16-C17	123,9(4)	C3-C16-C17	122,0(3)
C14-C15-C3	119,2(4)	C14-C15-H1	120,4
C3-C15-H1	120,4	C15-C14-C15#3	119,2(6)
C15-C14-H2	120,4	C15#3-C14-H2	120,4
C16-C17-H5A	109,5	C16-C17-H5B	109,5
H5A-C17-H5B	109,5	C16-C17-H5C	109,5
H5A-C17-H5C	109,5	H5B-C17-H5C	109,5
O1-C20-N3	126,8(3)	O1-C20-C21	117,6(3)
N3-C20-C21	115,5(3)	C25-C21-C22	118,1(4)

C25-C21-C20	119,5(3)	C22-C21-C20	122,4(4)
C23-C22-C21	119,3(4)	C23-C22-H11	120,3
C21-C22-H11	120,3	C21-C25-C24	119,2(4)
C21-C25-H8	120,4	C24-C25-H8	120,4
N4-C23-C22	123,5(4)	N4-C23-H10	118,3
C22-C23-H10	118,3	N4-C24-C25	122,9(5)
N4-C24-H9	118,6	C25-C24-H9	118,6
C20-O1-Cu1	107,6(2)		

Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes

#1 $x, -y+3/2, -z+2$

#2 $-x+1/2, y, -z+1$

#3 $-x+1/2, -y+3/2, z$