



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

SÍNTESE, AVALIAÇÃO ESTRUTURAL E ESPECTROSCÓPICA DE
COMPLEXOS DE COBRE(II) COM LIGANTES HIDRAZONA

PEDRO HENRIQUE DE OLIVEIRA SANTIAGO

ORIENTADORA: PROF^a DR^a CLAUDIA CRISTINA GATTO

BRASÍLIA – DF, BRASIL

2017



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

SÍNTESE, AVALIAÇÃO ESTRUTURAL E ESPECTROSCÓPICA DE
COMPLEXOS DE COBRE(II) COM LIGANTES HIDRAZONA

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de Brasília,
como requisito parcial para obtenção do
título de Mestre em Química.

PEDRO HENRIQUE DE OLIVEIRA SANTIAGO

ORIENTADORA: PROF^a DR^a CLAUDIA CRISTINA GATTO

BRASÍLIA – DF, BRASIL

2017

FOLHA DE APROVAÇÃO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado do (a) aluno (a) **Pedro Henrique de Oliveira Santiago**, matrícula nº **15/0170483**, intitulada “*Síntese, Avaliação Estrutural e Espectroscópica de Complexos de Cobre (II) com Ligantes Hidrazona*”, apresentada no (a) Auditório Azul do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 21 de fevereiro de 2017.

Prof.^a Dra. Claudia Cristina Gatto
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Prof. Dr. Wender Alves da Silva
Membro Titular (IQ/UnB)

Dra. Luciana Diniz Borges
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof. Dr. Gerimário Freitas de Sousa
Membro Suplente (IQ/UnB)

Em 21 de fevereiro de 2017.

“A imaginação é mais importante que a ciência, porque a ciência é limitada, ao passo que a imaginação abrange o mundo inteiro”.

Albert Einstein

Agradecimentos

À Deus, por todas as oportunidades e conquistas que tive até aqui, e por estar sempre presente em minha vida.

Aos meus pais, André e Lígia, pelo amor, carinho e apoio que sempre me deram.

Aos meus irmãos, avós, tios e primos, em especial à Teresinha, Teresa e Thaísa, que me incentivaram e apoiaram, e por todos momentos compartilhados.

À professora Claudia Cristina Gatto, pela ótima orientação desde minha iniciação científica, pela amizade e por tudo que me ensinou.

Aos professores membros da banca pela colaboração.

Aos colegas do LASIC, Carolane, Cássia, Eduardo, Francielle, Gabriela, Márcio e todos os outros que já passaram pelo laboratório, por toda ajuda que me deram e por serem os melhores colegas de bancada que eu poderia ter.

Aos meus amigos, em especial aos que conheci durante minha graduação, que estiveram sempre ao meu lado e me apoiaram.

Ao professor João Batista e à doutora Fernanda Tiago pelo estudo teórico efetuado sobre os complexos que sintetizei.

Aos funcionários e professores do IQ-UnB que ajudaram, de maneira direta ou indireta, em minha formação acadêmica e no desenvolvimento desta pesquisa.

À CAPES pela bolsa de estudos.

RESUMO

As hidrazonas compõem uma classe de compostos orgânicos, as bases de Schiff, que apresentam um grande interesse de estudo devido à capacidade de atuarem como agentes quelantes na área de química de coordenação, além de demonstrarem um amplo perfil farmacológico. Em destaque, são descritos na literatura diversos complexos metálicos com ligantes hidrazona que demonstraram propriedades antitumorais, antioxidantes e antibacterianas. Este trabalho descreve a síntese, análise estrutural e espectroscópica de complexos de cobre(II) inéditos com ligantes polidentados da classe das hidrazonas, tendo como foco principal a obtenção de produtos cristalinos adequados para o método de difração de raios X de monocristal e assim avaliar os modos de coordenação apresentados pelo átomo metálico, possíveis arranjos supramoleculares e característica estruturais dos compostos sintetizados, tais como poliedros de coordenação, ângulos e comprimentos de ligação, parâmetros de cela unitária, sistemas cristalinos e grupos espaciais. Foi possível a elucidação estrutural de seis compostos derivados das hidrazonas, sendo um deles o ligante 2-acetilfuranoisonicotinohidrazona, e os complexos *catena*-[bis(2-acetilfuranoisonicotinohidrazonato)cobre(II)], (2-acetilpiridinabenzoil-hidrazona)dinitratocobre(II) monohidrato, bis(2-acetilpiridinabenzoil-hidrazonato)cobre(II), bis(2-acetilpiridinabenzoil-hidrazonato)dimetilformamida(μ -sulfato)dicobre(II) e μ -diacetatobis[(2-acetilpiridinabenzoil-hidrazonato)cobre(II)]. As análises de difração de raios X confirmaram a versatilidade apresentada pelo íon cobre(II) em formar compostos de coordenação com diferentes arquiteturas, onde cada complexo apresenta o átomo de cobre(II) coordenado a diferentes ligantes com variados números de coordenação. A investigação estrutural foi realizada também a partir das análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho, espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta-visível, ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C e análise elementar.

ABSTRACT

The hydrazones constitute a class of organic compounds, the Schiff's bases, which have a great interest of study due the capacity to act as chelating agents in the coordination chemistry field, in addition to demonstrating a broad pharmacological profile. In highlight, several metal complexes with hydrazone ligands which demonstrate antitumor, antioxidant and antibacterial properties are described in the literature. This work describes the synthesis, structural and spectroscopic analysis of novel copper(II) complexes with polydentate ligands of the the class of hydrazone, focusing mainly on obtaining crystalline products suitable for single crystal X-ray diffraction and thus evaluate the coordination modes provided by the metal atom, possible supramolecular assemblies and structural characteristics of the synthesized compounds, such as coordination polyhedrons, angles lengths and bond lengths, unit cell parameters, crystal system and space group. It was possible the structural elucidation of six compounds, one of the being the ligand 2-acetylfuran-isonicotinoyl-hydrazone, and the complexes *catena*-[bis(2-acetylfuran-isonicotinoyl-hydrazonate)copper(II)], (2-acetylpyridinebenzoyl-hydrazone) dinitratecopper(II) monohydrate, bis(2-acetylpyridinebenzoyl-hydrazonate)copper(II), bis(2-acetylpyridinebenzoyl-hydrazonate)dimethylformamide(μ -sulfate)dicopper(II) and μ -diacetatebis(2-acetylpyridinebenzoyl-hydrazonate)copper(II)]. The X-ray analysis confirmed the versatility provided by the copper(II) ion to form coordination compounds with different architectures, where each complex has the copper(II) atom coordinated to different ligands with various coordination numbers. The structural investigation was also carried out through the analysis of vibrational spectroscopy in the infrared region, molecular absorption spectroscopy in the ultraviolet-visible region, ^1H and ^{13}C nuclear magnetic resonance and elemental analysis.

SUMÁRIO

RESUMO	V
ABSTRACT	VI
LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABELAS	XI
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	XII
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Hidrazonas	3
1.2. Compostos de Cobre(II)	9
2. OBJETIVOS	15
3. PARTE EXPERIMENTAL	17
3.1. Materiais e Métodos	18
3.1.1. Reagentes e Solventes	18
3.1.2. Difração de Raios X	19
3.1.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho	22
3.1.4. Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível	22
3.1.5. Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (¹ H) e Carbono (¹³ C)	22
3.1.6. Análise Elementar CHN	22
3.1.7. Ponto de Fusão (p.f.)	22
3.2. Síntese dos ligantes.....	22
3.2.1. Síntese do ligante 2-acetilpiridinabenzoil-hidrazona (Hapbh)	23
3.2.2. Síntese do ligante 2-acetilfuranoisonicotinohidrazona (Hafih)	23
3.3. Síntese dos complexos	24
3.3.1. Síntese do complexo [Cu(afih) ₂] _n	24
3.3.2. Síntese do complexo [Cu(Hapbh)(NO ₃) ₂]·H ₂ O	24
3.3.3. Síntese do complexo [Cu(apbh) ₂]·CH ₃ CN	24
3.3.4. Síntese do complexo [Cu ₂ (apbh) ₂ (dmf)(μ-SO ₄)]	25
3.3.5. Síntese do complexo [Cu(apbh)(CH ₃ COO)] ₂	25
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	26
4.1. Compostos derivados do 2-acetilfurano	27
4.1.1. Análise estrutural do ligante Hafih	27
4.1.2. Análise de ressonância magnética nuclear de ¹ H e ¹³ C do ligante Hafih .	30

4.1.3. Análise Estrutural do complexo <i>catena</i> -[bis(2-acetilfuranoisonicotino-hidrazonato)cobre(II) – [Cu(afih) ₂] _n	32
4.1.4. Análise de espectroscopia vibracional na região do infravermelho para os compostos Hafih e [Cu(afih) ₂] _n	36
4.2. Compostos derivados da 2-acetilpiridina	38
4.2.1. Análise estrutural do complexo (2-acetilpiridinabenzoil-hidrazona) dinitratocobre(II) monohidratado – [Cu(Hapbh)(NO ₃) ₂ ·H ₂ O	38
4.2.2. Análise estrutural do complexo bis(2-acetilpiridinabenzoil-hidrazonato)cobre(II) – [Cu(apbh) ₂]·CH ₃ CN	42
4.2.3. Análise estrutural do complexo bis(2-acetilpiridinabenzoil-hidrazonato) dimetilformamida(μ-sulfato)dicobre(II) – [Cu ₂ (apbh) ₂ (dmf)(μ-SO ₄)]	45
4.2.4. Análise estrutural do complexo μ-diacetatobis[(2-acetilpiridinabenzoil-hidrazonato)cobre(II)] – [Cu(apbh)(CH ₃ COO)] ₂	48
4.2.5. Análise de espectroscopia vibracional na região do infravermelho para os compostos Hapbh, [Cu(Hapbh)(NO ₃) ₂]·H ₂ O, [Cu(apbh) ₂]·CH ₃ CN, [Cu ₂ (apbh) ₂ (dmf)(μ-SO ₄)] e [Cu(apbh)(CH ₃ COO)] ₂	51
4.3. Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível	55
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	60
REFERÊNCIAS	63
APÊNDICES	67
APÊNDICE I: Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio-1 e Carbono-13 do ligante 2-acetilfuranoisonicotinohidrazona	68
APÊNDICE II: Artigo publicado	69

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Representação da estrutura geral das hidrazonas	3
Figura 1.2	Estrutura cristalina e molecular do complexo $[\text{Ni}(\text{ffbh})_2]$	5
Figura 1.3	Representação estrutural do complexo $[\text{Cu}(\text{ffbh})(\text{PPh}_3)_2]$	6
Figura 1.4	Representação da estrutura $[\text{Ga}(\text{apbh})_2]^+$	7
Figura 1.5	Representação estrutural da unidade assimétrica do complexo $[\text{Ag}(\text{Hapbh})(\text{NO}_3)]_n$ e da cadeia polimérica unidimensional formada pelo complexo	8
Figura 1.6	Representação estrutural do complexo $[\text{Sb}(\text{apbh})\text{Cl}_2]$	9
Figura 1.7	Estrutura cristalina e molecular do complexo $[\text{Cu}(\text{apbh})\text{Cl}]_2 \cdot \text{EtOH}$	10
Figura 1.8	Representação estrutural do complexo $[\text{Cu}(\text{dapbh})_2]$	11
Figura 1.9	Representação estrutural do complexo $[\text{Cu}(\text{fpbh})(\text{o-Phen})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$	12
Figura 1.10	Estruturas dos complexos $[\text{CuCl}(\text{apbh})(\text{MeOH})]$ e $[\text{CuCl}(\text{aptch})(\text{MeOH})]$	13
Figura 1.11	Representação estrutural do complexo $[\text{Cu}(\text{apih})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	14
Figura 4.1	Esquema de síntese do ligante Hafih e do complexo $[\text{Cu}(\text{afih})_2]_n$	27
Figura 4.2	Projeção ORTEP do composto Hafih. Elipsóides térmicas representadas a um nível de probabilidade de 30%	28
Figura 4.3	Arranjo supramolecular do ligante Hafih segundo o eixo cristalográfico <i>b</i> . As linhas pontilhadas indicam as ligações hidrogênio intermoleculares existentes na estrutura de Hafih	29
Figura 4.4	Cela unitária do composto Hafih segundo o plano cristalográfico <i>bc</i> e diagrama referente ao grupo espacial <i>Cc</i> extraído da <i>International Tables for Crystallography</i>	30
Figura 4.5	Representação ORTEP da estrutura cristalina e molecular do complexo $[\text{Cu}(\text{afih})_2]_n$. Elipsóides térmicas representadas a um nível de 30% de probabilidade	32
Figura 4.6	Representação da cadeia polimérica do complexo $[\text{Cu}(\text{afih})_2]_n$	35
Figura 4.7	Cela unitária do composto $[\text{Cu}(\text{afih})_2]_n$ vista através do plano cristalográfico <i>ac</i> e diagrama extraído da <i>International Tables for Crystallography</i> referente ao grupo espacial <i>Pbca</i>	35
Figura 4.8	Espectro de FT-IR do ligante Hafih	37
Figura 4.9	Espectro de FT-IR do complexo $[\text{Cu}(\text{afih})_2]_n$	37
Figura 4.10	Esquema da síntese do ligante Hapbh e dos complexos $[\text{Cu}(\text{Hapbh})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{apbh})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, $[\text{Cu}_2(\text{apbh})_2(\text{dmf})(\mu\text{-SO}_4)]$ e $[\text{Cu}(\text{apbh})(\text{CH}_3\text{COO})]_2$	38

Figura 4.11	Projeção ORTEP da estrutura cristalina do complexo [Cu(Hapbh)(NO ₃) ₂] \cdot H ₂ O. Elipsóides térmicas representadas a um nível de 30% de probabilidade	39
Figura 4.12	Cela unitária do complexo [Cu(Hapbh)(NO ₃) ₂] \cdot H ₂ O ao longo do plano cristalográfico <i>bc</i> e diagrama retirado da <i>International Tables for Crystallography</i> referente ao grupo espacial <i>P2₁/c</i>	41
Figura 4.13	Projeção ORTEP da estrutura cristalina do complexo [Cu(apbh) ₂] \cdot CH ₃ CN. Elipsóides térmicas representadas a um nível de 30% de probabilidade	42
Figura 4.14	Cela unitária do complexo [Cu(apbh) ₂] \cdot CH ₃ CN ao longo do eixo cristalográfico <i>a</i> e diagrama extraído da <i>International Tables for Crystallography</i> referente ao grupo espacial <i>P$\bar{1}$</i>	44
Figura 4.15	Projeção ORTEP da estrutura cristalina do complexo [Cu ₂ (apbh) ₂ (dmf)(μ -SO ₄)]. Elipsóides térmicas representadas a um nível de 30% de probabilidade	45
Figura 4.16	Cela unitária do composto [Cu ₂ (apbh) ₂ (dmf)(μ -SO ₄)] ao longo do plano cristalográfico <i>bc</i> e diagrama extraído da <i>International Tables for Crystallography</i> referente ao grupo espacial <i>P$\bar{1}$</i>	48
Figura 4.17	Projeção ORTEP da estrutura cristalina e molecular do complexo [Cu(apbh)(CH ₃ COO)] ₂ . Elipsóides térmicas representadas a um nível de 30% de probabilidade	49
Figura 4.18	Cela unitária do complexo [Cu(apbh)(CH ₃ COO)] ₂ ao longo do plano cristalográfico <i>bc</i> e diagrama extraído da <i>International Tables for Crystallography</i> referente ao grupo espacial <i>P2₁/c</i>	51
Figura 4.19	Espectro de FT-IR do ligante Hapbh	53
Figura 4.20	Espectro de FT-IR do complexo [Cu(Hapbh)(NO ₃) ₂] \cdot H ₂ O	54
Figura 4.21	Espectro de FT-IR do complexo [Cu(apbh) ₂]	54
Figura 4.22	Espectro de FT-IR do complexo [Cu ₂ (apbh) ₂ (dmf)(μ -SO ₄)]	54
Figura 4.23	Espectro de FT-IR do complexo [Cu(apbh)(CH ₃ COO)] ₂	55
Figura 4.24	Espectros eletrônicos dos compostos Hafih e [Cu(afih) ₂] _n	56
Figura 4.25	Espectros eletrônicos do ligante Hapbh e dos complexos [Cu(Hapbh)(NO ₃) ₂] \cdot H ₂ O, [Cu(apbh) ₂] \cdot CH ₃ CN, [Cu ₂ (apbh) ₂ (dmf)(μ -SO ₄)] e [Cu(apbh)(CH ₃ COO)] ₂	57
Figura 4.26	Espectros eletrônicos dos complexos [Cu(afih) ₂] _n , [Cu(Hapbh)(NO ₃) ₂] \cdot H ₂ O, [Cu(apbh) ₂] \cdot CH ₃ CN, [Cu ₂ (apbh) ₂ (dmf)(μ -SO ₄)] e [Cu(apbh)(CH ₃ COO)] ₂ (soluções com concentração de 1x10 ⁻³ mol.L ⁻¹ , preparadas em dmf)	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas dos compostos Hafih, $[\text{Cu}(\text{afih})_2]_n$ e $[\text{Cu}(\text{apbh})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	20
Tabela 3.2	Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas dos compostos $[\text{Cu}(\text{apbh})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, $[\text{Cu}_2(\text{apbh})_2(\text{dmf})(\mu\text{-SO}_4)]$ e $[\text{Cu}(\text{apbh})(\text{CH}_3\text{COO})]_2$	21
Tabela 4.1	Comprimentos e ângulos de ligação selecionados do composto Hafih. Os desvios encontram-se entre parênteses	29
Tabela 4.2	Valores de deslocamento químico (δ) dos núcleos de ^1H e ^{13}C obtidos nas análises de ressonância magnética nuclear.....	31
Tabela 4.3	Comprimentos e ângulos de ligação selecionados do complexo $[\text{Cu}(\text{afih})_2]_n$. Os desvios encontram-se entre parênteses	33
Tabela 4.4	Frequências de estiramento (cm^{-1}) dos modos normais de vibração selecionados para os compostos Hafih e $[\text{Cu}(\text{afih})_2]_n$	36
Tabela 4.5	Comprimentos e ângulos de ligação selecionados do complexo $[\text{Cu}(\text{apbh})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Os desvios encontram-se entre parênteses	40
Tabela 4.6	Comprimentos e ângulos de ligação selecionados do complexo $[\text{Cu}(\text{apbh})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. Os desvios encontram-se entre parênteses	43
Tabela 4.7	Comprimentos e ângulos de ligação selecionados do complexo $[\text{Cu}_2(\text{apbh})_2(\text{dmf})(\mu\text{-SO}_4)]$. Os desvios encontram-se entre parênteses	47
Tabela 4.8	Comprimentos e ângulos de ligação selecionados do complexo $[\text{Cu}(\text{apbh})(\text{CH}_3\text{COO})]_2$. Os desvios encontram-se entre parênteses	50
Tabela 4.9	Frequências de estiramento e deformação angular dos modos normais de vibração (cm^{-1}) selecionados para os compostos derivados da 2-acetilpiridina	52
Tabela 4.10	Resultados obtidos na análise de espectroscopia eletrônica dos ligantes Hapbh e Hafih e seus respectivos complexos	55
Tabela 4.11	Resultados obtidos nas análises dos espectros dos complexos de cobre(II) na região do visível com concentração de $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	58

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

v	Estiramento
δ_{py}	Deformação angular do anel piridina
δ	Deslocamento químico
τ	Parâmetro de Addison
dmf,DMF	N,N-dimetilformamida
MeOH	Metanol
MeCN	Acetonitrila
py	Piridina
PPh ₃	Trifenilfosfina
FT-IR	Infravermelho por transformada de Fourier
p.f.	Ponto de fusão
IC ₅₀	Concentração necessária para inibir 50% de células
MRC5	Linhagem de células de fibroblastos de pulmão humano
U87, T98	Linhagens de células de glioblastoma
TCLM	Transferência de carga ligante-metal
BSA	Albumina do soro bovino
HSA	Albumina do soro humano
Hapbh	2-acetilpiridinabenzoil-hidrazona
Hafih	2-acetilfuranoisonicotinohidrazona
Hffbh	Formilferrocenobenzoil-hidrazona
H ₂ dapbh	2,6-diacetilpiridinabis(benzoil-hidrazona)
Haptch	2-acetilpiridina-ácido-2-tiofenocarboxílico-hidrazona
Happh	2-acetilpirazinapicolinohidrazona
Hfpbh	2-formilpiridinabenzoil-hidrazona
Hapih	2-acetilpiridinaisonicotinohidrazona
<i>o</i> -phen	orto-fenantrolina

1. INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Diversos íons metálicos encontram-se presentes em organismos vivos na forma de metaloproteínas ou metaloenzimas, sendo de grande importância para a manutenção da vida pelo fato de serem responsáveis por importantes processos biológicos. Como exemplos, destacam-se a vitamina B₁₂, que possui como cofator um átomo de cobalto e é necessária para a ocorrência de alguns processos enzimáticos, a hemocianina que possui um centro binuclear de cobre, responsável pelo transporte de oxigênio em artrópodes, e a carboxipeptidase, responsável pela hidrólise de proteínas para a remoção de aminoácidos e que apresenta como centro ativo um complexo de zinco.¹⁻⁴

A bioinorgânica é um ramo interdisciplinar que envolve a química, medicina e biologia, possuindo como objetivo descobrir e compreender as funções, aplicações e mecanismos de ação de moléculas inorgânicas biologicamente ativas, além de buscar o desenvolvimento de novos agentes terapêuticos para o tratamento de doenças.³⁻⁵ O uso de compostos inorgânicos como agentes terapêuticos é relatado desde a antiguidade, porém o destaque da área de bioinorgânica começou a ocorrer somente no século XX, a partir da descoberta de novos compostos de arsênio pelo químico Paul Ehrlich, que se tornaram base no desenvolvimento de drogas para o tratamento de sífilis, e ainda com a síntese do complexo *cis*-diaminodicloridoplatina(II), mais conhecido como o fármaco cisplatina, o qual demonstrou grande eficiência como agente antitumoral e ainda é utilizado na terapia de diferentes tipos de câncer. Desde então, diversos complexos metálicos com propriedades biológicas foram desenvolvidos e são utilizados na terapia e diagnóstico de diferentes doenças, tais como, complexos de ouro utilizados no tratamento de artrite reumatoide, complexos de prata utilizados como agentes antibacterianos e compostos de gadolínio que atuam como agentes de contraste no imageamento por ressonância magnética nuclear.^{3,5-7}

As bases de Schiff formam uma grande classe de compostos orgânicos que se caracterizam pela presença de um grupo imínico ($R_2C=NR'$) e possuem um grande interesse de estudo por apresentarem potencial farmacológico.⁸⁻¹¹ Muitos desses compostos são utilizados na área de química de coordenação devido à capacidade de apresentarem diferentes heteroátomos em suas estruturas, os quais podem atuar como bases de Lewis e formar compostos de coordenação com diversos íons metálicos, apresentando diferentes arquiteturas e aplicações.¹¹⁻¹⁴

O cobre é um metal presente no organismo de vários seres vivos na forma de metaloproteínas responsáveis por importantes processos biológicos.^{2,3,15} Sua forma reduzida

e oxidada, Cu(I) e Cu(II) respectivamente, demonstram facilidade em se coordenarem a ligantes bioativos e por isso novos complexos de cobre vêm sendo estudados, com o interesse de desenvolver potenciais drogas que possam ser utilizadas na terapia de algumas doenças.¹⁵⁻¹⁷

1.1. Hidrazonas

As hidrazonas (Figura 1.1) constituem uma classe de compostos orgânicos conhecidos por apresentarem um amplo perfil farmacológico, podendo ser usadas como agentes antitumorais, antibacterianos e antifúngicos.^{8,9,18} Esses compostos podem apresentar átomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre em sua composição, sendo capazes de doar pares de elétrons não ligantes para cátions metálicos e formar compostos de coordenação capazes de apresentar pronunciadas propriedades farmacológicas, catalíticas e magnéticas.^{13,19-24}

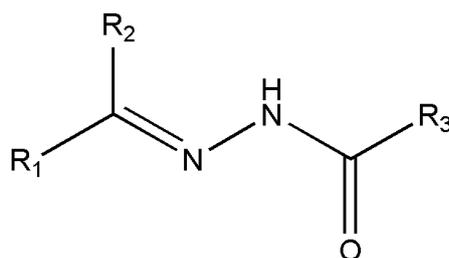
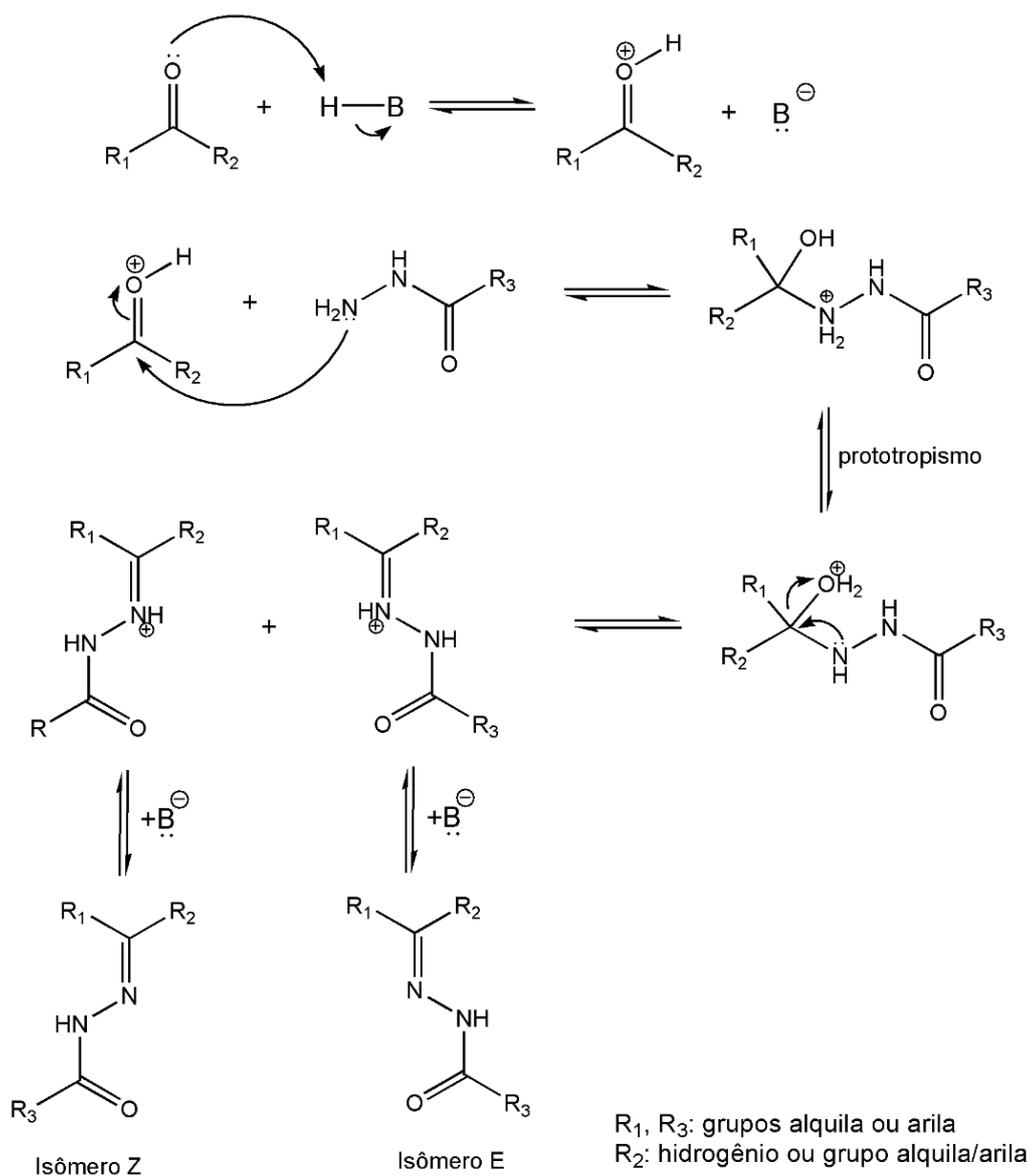


Figura 1.1. Representação da estrutura geral das hidrazonas, sendo R₁ e R₃ = grupos alquila/arila, e R₂ = hidrogênio ou grupos alquila/arila.

A síntese de hidrazonas é realizada por meio da reação de condensação entre uma hidrazida ou hidrazina e uma cetona ou aldeído, podendo ocorrer em meio ácido, básico ou neutro. De maneira geral, é preferível a utilização de catálise ácida na síntese de hidrazonas, ocorrendo por um mecanismo de formação de iminas²⁵ como representado no Esquema 1.1.

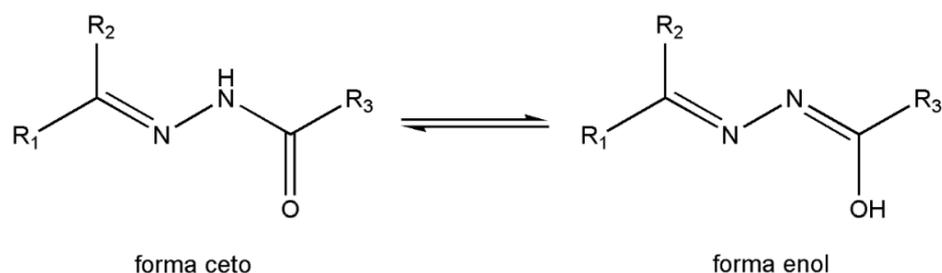
Na síntese de hidrazonas via catálise ácida, ocorre primeiramente a ativação da carbonila por meio da protonação do átomo de oxigênio da carbonila, de modo a facilitar o posterior ataque nucleofílico ao carbono da carbonila pelo par de elétrons provenientes do átomo de nitrogênio primário da hidrazida, ocorrendo a formação de um intermediário hemiaminal, seguida da migração do próton ligado ao átomo de nitrogênio para o átomo de oxigênio (prototropismo) de maneira a favorecer o segundo ataque nucleofílico, junto com a perda de uma molécula de água. São gerados então íons imínio com isomeria geométrica

(isômeros E e Z) em relação à dupla ligação C=N, os quais são neutralizados para gerar diastereoisômeros da hidrazona.



Esquema 1.1. Mecanismo proposto na síntese de hidrazonas via catálise ácida. Define-se que R_1 possui prioridade com relação a R_2 .

Os compostos da classe das hidrazonas possuem capacidade de apresentar tautomerismo ceto-enólico (Esquema 1.2), possuindo diferentes sítios de coordenação, com diferentes conformações, atuando como ligantes neutros ou aniônicos e demonstrando grande versatilidade em formar complexos metálicos com diferentes arquiteturas.



Esquema 1.2. Tautomerismo ceto-enólico demonstrado pelas hidrazonas.

No ano de 2012, Krishnamoorthy et al. reportaram um estudo no qual avaliaram química e biologicamente novos complexos de cobre(I) e níquel(II) com ligantes hidrazonas derivadas do formilferroceno.²⁶ Os complexos foram sintetizados a partir da reação equimolar entre os ligantes hidrazona e os respectivos reagentes de cobre ou níquel, sendo que dois dos complexos estudados tiveram suas estruturas cristalinas e moleculares determinadas pelo método de difração de raios X de monocristal.

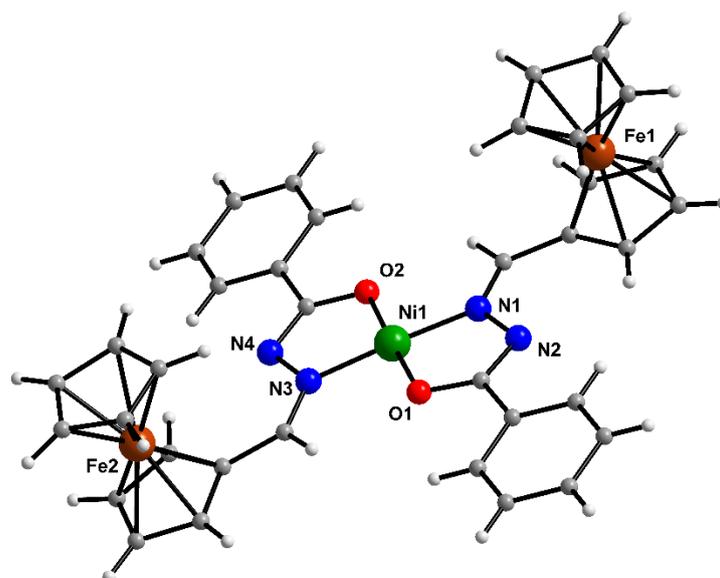


Figura 1.2. Estrutura cristalina e molecular do complexo $[\text{Ni}(\text{ffbh})_2]$.

O complexo de níquel(II) derivado do ligante formilferrocenobenzoil-hidrazona (Hffbh), representado na Figura 1.2, foi sintetizado a partir do complexo dicloridobis (trifenilfosfina)níquel(II). Os resultados obtidos na análise de raios X indicaram que o complexo cristaliza no sistema cristalino monoclinico e grupo espacial $P2_1/n$, sendo que sua unidade assimétrica é composta por um átomo de níquel(II) coordenado a duas moléculas desprotonadas do ligante que atua de maneira bidentada, apresentando número de coordenação igual a quatro e geometria quadrado planar distorcida.

Além do complexo de níquel(II), foi possível também a elucidação estrutural do complexo de cobre(I) com o mesmo ligante. Esse complexo é formado por um átomo de cobre(I) coordenado a uma molécula desprotonada do ligante hidrazona que atua de maneira bidentada e a duas moléculas de trifenilfosfina, apresentando número de coordenação igual a quatro e geometria tetraédrica distorcida. O complexo formilferrocenobenzoil-hidrazonato-bis(trifenilfosfina)níquel(II), representado na Figura 1.3, cristaliza no sistema cristalino monoclinico e grupo espacial $P2_1/c$.

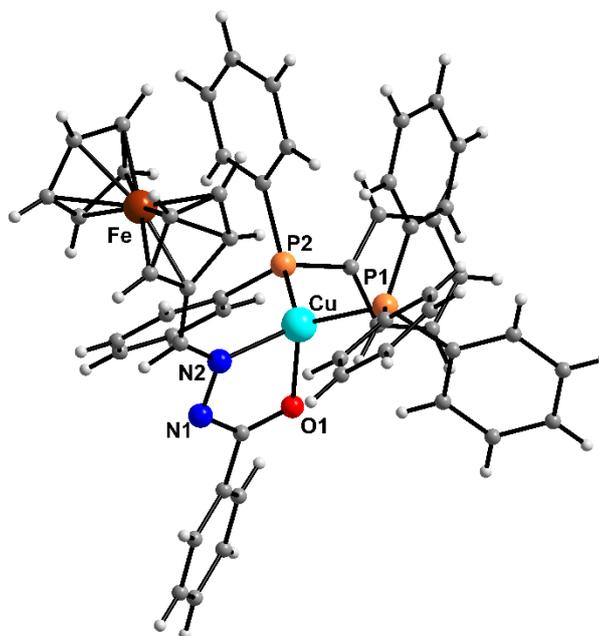


Figura 1.3. Representação estrutural do complexo $[Cu(ffbh)(PPh_3)_2]$.

Neste mesmo ano, Despaigne et al. sintetizaram e caracterizaram diferentes ligantes hidrazonas derivadas da 2-acetilpiridina e 2-benzoilpiridina e seus respectivos complexos de gálio(III), avaliando o potencial citotóxico destes compostos frente à linhagens de células tumorais do tipo glioma, as quais atingem o cérebro humano.⁸ Um dos estudos realizados foi a determinação de IC_{50} das hidrazonas, utilizando as linhagens de células tumorais U87 e T98, e a linhagem de células MRC5 como modelo de células saudáveis. As hidrazonas avaliadas apresentaram, de maneira geral, maior citotoxicidade frente às linhagens de células tumorais em relação à droga de referência etoposídeo e mostraram menor toxicidade às células sadias, indicando que as hidrazonas estudadas são candidatas a novos fármacos para a terapia de câncer cerebral.

Durante a execução desse estudo, foi possível também, pelo método de difração de raios X de monocristal, a elucidação estrutural de duas hidrazonas derivadas da

2-benzoilpiridina e do complexo catiônico bis(2-acetilpiridinabenzoil-hidrazonato) gálio(III), o qual encontra-se representado na Figura 1.4.

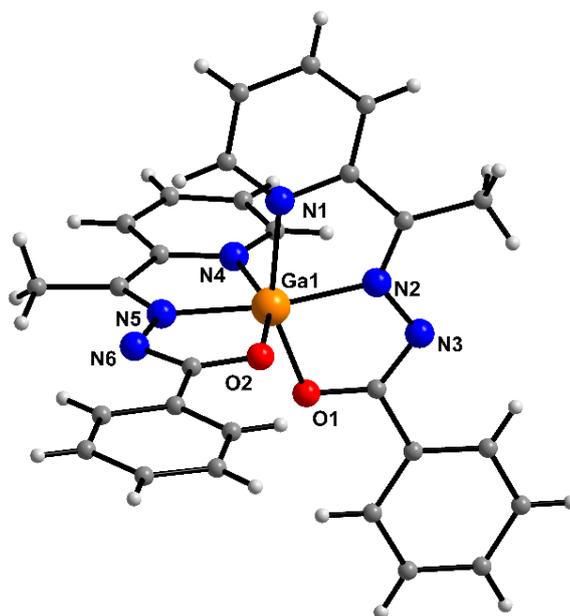


Figura 1.4. Representação da estrutura $[Ga(apbh)_2]^+$.

O complexo cristaliza no sistema cristalino triclinico e grupo espacial $P\bar{1}$, com a unidade assimétrica composta por um átomo de gálio(III) coordenado a duas moléculas do ligante hidrazona por meio dos três sítios de coordenação disponíveis, apresentando geometria octaédrica distorcida, visto que os ângulos *trans* do poliedro de coordenação são diferentes do valor ideal de 180° para um octaedro perfeito. As duas moléculas do ligante hidrazona encontram-se desprotonadas e na forma do tautômero enol. O mapa de densidade eletrônica do complexo $[Ga(apbh)_2]^+$ indica a presença do contraíon nitrato e possíveis moléculas de solvente no retículo cristalino do complexo, porém apresentam grande desordem e por isso o refinamento possibilitou somente a determinação do cátion complexo.

Com o objetivo de avaliar as propriedades biológicas de complexos de prata, Ren et al. publicaram no ano de 2015 um estudo descrevendo a síntese e a caracterização estrutural e biológica do ligante 2-acetilpirazinapicolinohidrazona (Happh) e de três polímeros de coordenação de prata(I) derivados deste ligante.²⁷ Os complexos apresentaram boa atividade antibacteriana, sendo observado que a formação do complexo potencializou a propriedade antibacteriana do ligante não-coordenado, além de ser observado que os complexos possuem boa afinidade de ligação com a albumina do soro bovino (BSA) e a albumina do soro humano (HSA) a partir do estudo de interação dos complexos com essas albuminas. O complexo *catena*-poli(2-acetilpirazinapicolinohidrazona)nitrato prata(I) ($[Ag(Happh)(NO_3)]_n$) foi um

dos compostos avaliados biologicamente nesse estudo e teve sua estrutura cristalina elucidada, a qual encontra-se representada na Figura 1.5a.

Os resultados obtidos pela análise de raios X indicaram que o polímero de coordenação cristaliza no sistema cristalino monoclinico e grupo espacial $P2_1$. A unidade assimétrica é constituída por um átomo de prata que apresenta poliedro de coordenação pirâmide de base quadrada distorcida, coordenado a um íon nitrato, a uma molécula neutra do ligante hidrazona por meio dos três sítios de coordenação disponíveis (sistema quelato N1–N3–O1), e a outra molécula do ligante através do átomo de nitrogênio N2', sendo a ligação Ag1–N2' responsável pela formação de uma cadeia polimérica (Figura 1.5b).

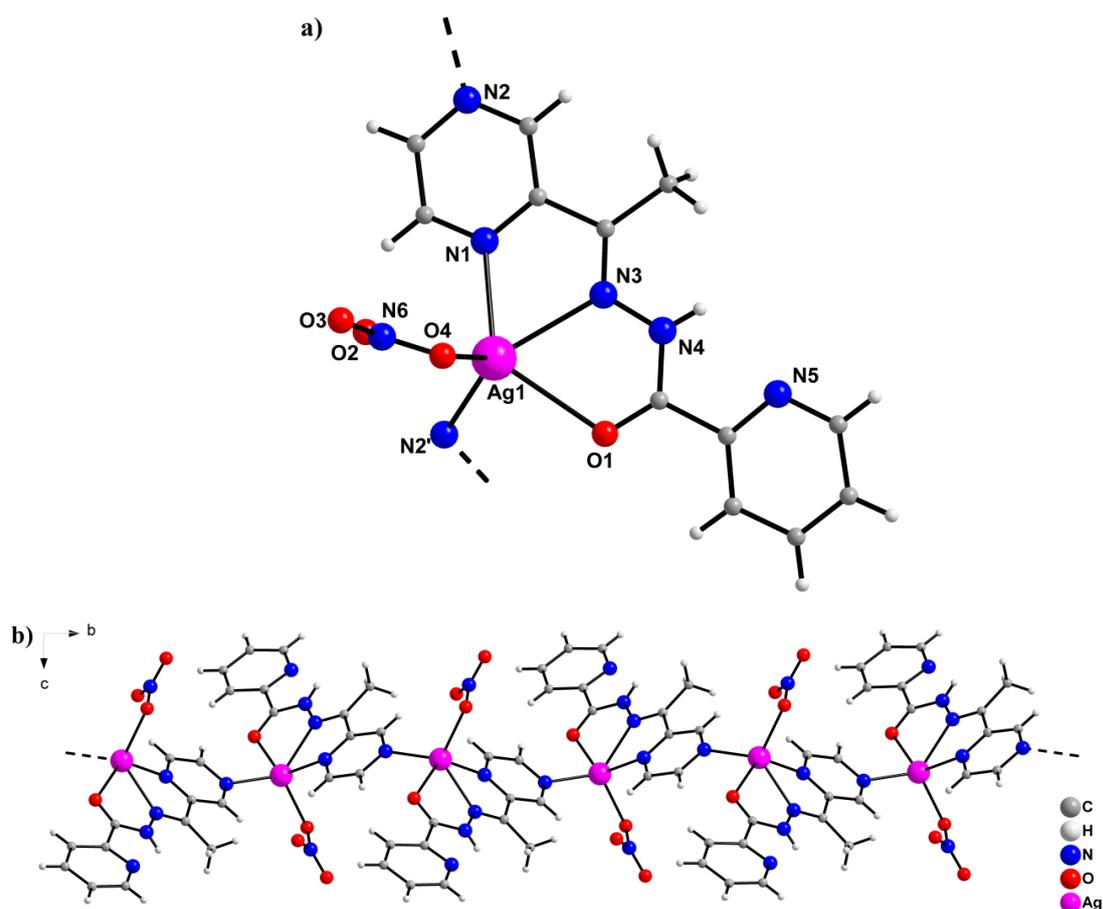


Figura 1.5. Representação estrutural da unidade assimétrica do complexo $[Ag(Happh)(NO_3)]_n$ (a) e da cadeia polimérica unidimensional formada pelo complexo (b). Linhas tracejadas indicam a continuidade na estrutura do composto.

No mesmo ano, Piló et al. sintetizaram oito ligantes hidrazonas e oito complexos de antimônio(III) para investigar o efeito que a complexação do antimônio às moléculas dos ligantes demonstraria sobre a atividade antifúngica dos ligantes livres.¹⁰ Cinco dos complexos tiveram suas estruturas cristalinas elucidadas, sendo que a estrutura cristalina e

molecular do complexo (2-acetilpiridinabenzoil-hidrazonato)dicloridoantimônio(III) ($[\text{Sb}(\text{apbh})\text{Cl}_2]$) encontra-se representada na Figura 1.6.

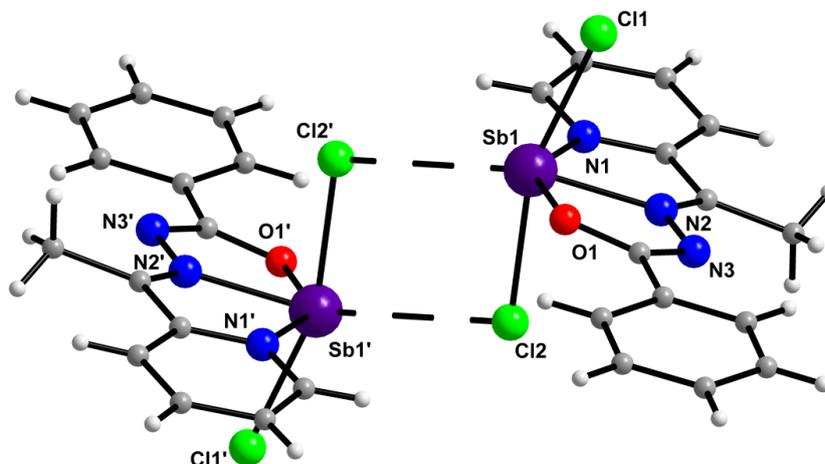


Figura 1.6. Representação estrutural do complexo $[\text{Sb}(\text{apbh})\text{Cl}_2]$.

Cristais amarelos do composto $[\text{Sb}(\text{apbh})\text{Cl}_2]$ foram obtidos a partir da técnica de evaporação lenta do solvente da solução mãe e foram analisados pelo método de difração de raios X. No complexo, o centro metálico apresenta número de coordenação igual a cinco, estando o íon $\text{Sb}(\text{III})$ coordenado ao sistema N–N–O do ligante e a dois íons cloreto, além de interagir com um íon cloreto de outra unidade assimétrica de maneira intermolecular, conferindo assim uma geometria pseudo-octaédrica distorcida para o complexo. A estrutura cristalina do complexo pertence ao sistema cristalino monoclinico e grupo espacial $P2_1/n$.

1.2. Compostos de Cobre(II)

O cobre é um metal presente no organismo humano na forma de metaloenzimas responsáveis por importantes reações biológicas que envolvem processos de oxidação-redução, como exemplo a enzima superóxido dismutase, a qual apresenta como sítio ativo em sua principal estrutura um átomo de cobre, sendo responsável pelo controle da ação de radicais livres no organismo. O estado de oxidação mais estável do cobre é o $2+$, sendo um esse cátion um ácido de fronteira de acordo com a teoria de Pearson e, por isso, apresenta afinidade com diversos tipos de ligantes com diferentes sítios de coordenação.^{2,3,15} Devido a facilidade demonstrada pelo cobre(II) em se coordenar a ligantes bioativos, há um grande interesse atualmente em estudar complexos que envolvam cobre(II) de modo a desenvolver novos fármacos que possam ser utilizados no tratamento de diferentes doenças.^{15,28-30}

Além das possíveis propriedades farmacológicas demonstradas por alguns complexos de cobre(II), outros fatores relevantes que colocam o cobre como um metal bastante estudado na química de coordenação é a sua versatilidade em formar compostos de coordenação com diferentes geometrias e número de coordenação variando de quatro a seis, além de apresentar fácil disponibilidade e custo relativamente baixo.³¹⁻³⁴

No ano de 2003, Patole et al. executaram um estudo da atividade antitubercular do ligante 2-acetilpiridinabenzoil-hidrazona (Hapbh), um dos ligantes estudados neste trabalho, e do complexo binuclear bis[(2-acetilpiridinabenzoil-hidrazonato)cloridocobre(II)] ([Cu(apbh)Cl]₂·EtOH).³⁰ O ligante e o complexo tiveram suas estruturas cristalinas determinadas por meio da técnica de difração de raios X.

As análises de difração de raios X indicaram que o complexo ([Cu(apbh) Cl]₂·EtOH, representado na Figura 1.7, cristaliza no sistema monoclinico e grupo espacial *P2₁/c*, apresentando duas unidades assimétricas em sua cela unitária. Cada átomo de cobre(II) possui poliedro de coordenação pirâmide de base quadrada distorcida, com a base da pirâmide formada pelo sistema quelato N–N–O do ligante Hapbh e por um dos íons cloreto, e com a posição axial ocupada pelo outro íon cloreto. Observa-se que a hidrazona Hapbh encontra-se em sua forma aniônica, atuando como ligante na forma de seu tautômero enol. Existe a presença de moléculas de etanol nos interstícios da estrutura cristalina do complexo, atuando como solvente de cristalização.

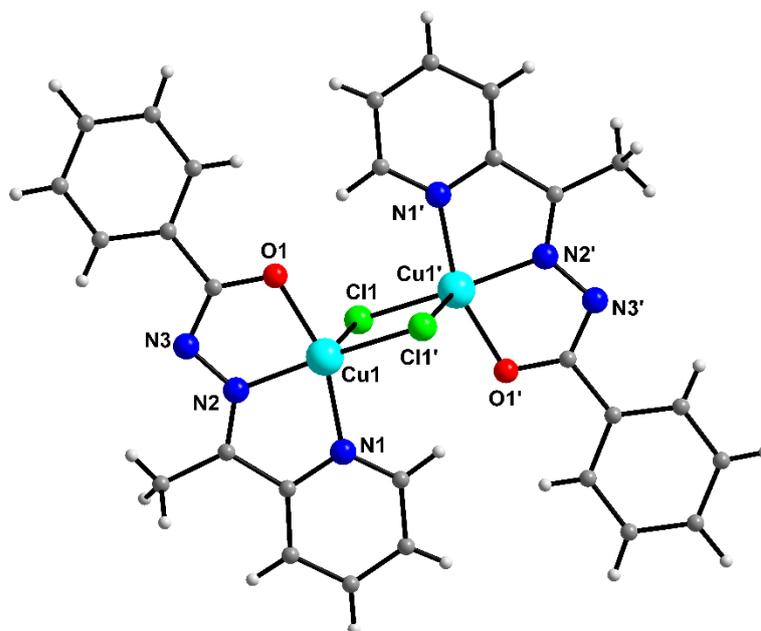


Figura 1.7. Estrutura cristalina e molecular do complexo [Cu(apbh)Cl]₂·EtOH. A molécula do solvente foi omitida por motivos de clareza.

Posteriormente, Neto et al. caracterizaram quatro complexos de cobre(II) com hidrazonas derivadas da 2,6-diacetilpiridina utilizando as técnicas de difração de raios X de monocristal, espectrometria de massas com ionização por eletrospray e cálculos teóricos.³⁴ Dentre os complexos estudados, destaca-se um complexo binuclear derivado do ligante 2,6-diacetilpiridinabis(benzoil-hidrazona) (H_2dabh), o qual possui estrutura de dupla hélice com cada átomo de cobre(II) coordenado a três sítios de coordenação de uma molécula do ligante, e a outros dois sítios de coordenação de outra molécula do ligante.

Cristais do composto $[Cu(dabh)]_2 \cdot 2dmf$ (Figura 1.8) foram obtidos a partir da recristalização do produto formado na reação equimolar entre o ligante H_2dabh e o sal CuF_2 . O complexo pertence ao sistema cristalino monoclinico e grupo espacial $P2_1/c$, apresentando quatro unidades assimétricas em sua cela unitária. Observa-se que a estrutura do complexo possui dois átomos de cobre(II) e duas moléculas do ligante, o qual atua de maneira duplamente desprotonada, resultando em um complexo neutro. Duas moléculas de N,N-dimetilformamida (dmf) estão presentes nos interstícios da estrutura cristalina do complexo.

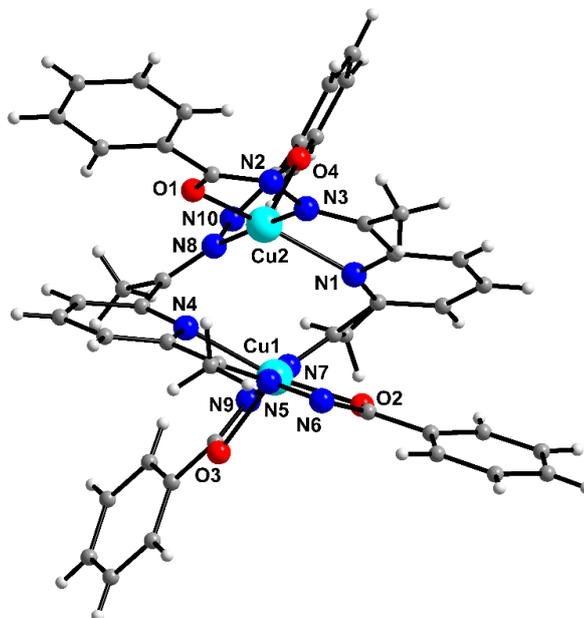


Figura 1.8. Representação estrutural do complexo $[Cu(dabh)]_2$.

Cada átomo de cobre(II) apresenta número de coordenação igual a cinco, possuindo geometria pirâmide de base quadrada distorcida, onde os átomos de nitrogênio e os átomos O1 e O4 ocupam as posições basais dos poliedros de coordenação, enquanto as posições apicais são ocupadas pelos átomos O2 e O3.

Patel et al. reportaram no ano de 2012 um estudo sobre a síntese, caracterização avaliação cristaloquímica e biológica de complexos de cobre(II) com o ligante 2-

formilpiridinabenzoil-hidrazona (Hfpbh), avaliando o potencial antioxidante e antibacteriano dos complexos estudados.³⁵ O complexo dinitrato de aquo(fenan-trolina)(2-formilpiridinabenzoil-hidrazona)cobre(II) (Figura 1.9), foi um dos compostos avaliados e teve sua estrutura elucidada por análises de difração de raios X.

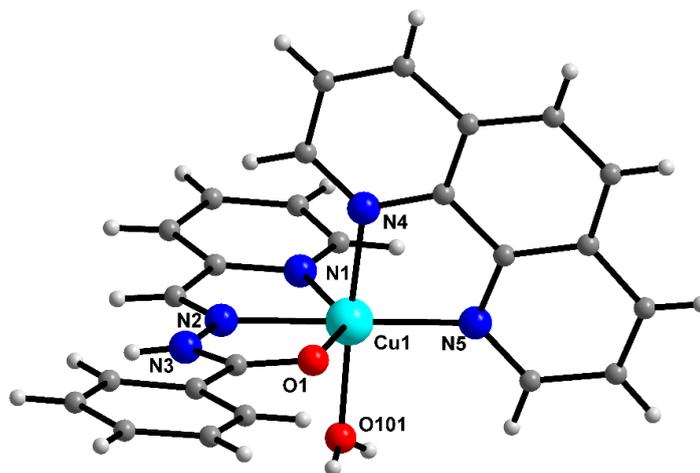


Figura 1.9. Representação estrutural do complexo $[\text{Cu}(\text{fpbh})(\text{o-Phen})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$. Os íons nitrato foram omitidos da figura por motivos de clareza.

A unidade assimétrica do complexo $[\text{Cu}(\text{fpbh})(\text{o-Phen})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ é constituída por um átomo de cobre(II) com geometria octaédrica distorcida, coordenado aos sistemas quelato N–N–O do ligante hidrazona e N–N do ligante *o*-fenantrolina, e ao átomo de oxigênio de uma molécula de água. Existem dois íons nitrato na esfera de coordenação externa do complexo, atuando como contraíons. Esse complexo possui estrutura cristalina pertencente ao sistema monoclinico e grupo espacial Cc , apresentando quatro unidades assimétricas em sua cela unitária.

No ano de 2013, Alagesan et al. avaliaram estrutural e biologicamente dois novos complexos de cobre(II) com ligantes derivados da 2-acetilpiridina,³⁶ os quais demonstraram ser bons candidatos a fármacos para a terapia do câncer. Os compostos estudados foram sintetizados a partir da reação equimolar entre o ligante de interesse, 2-acetilpiridinabenzoil-hidrazona (Hapbh) ou 2-acetilpiridina-ácido-2-tiofenocarboxílico-hidrazona (Haptch), e o complexo dicloridobis(dimetilsulfóxido)cobre(II) ($[\text{CuCl}_2(\text{dmsO})_2]$). Cristais verdes foram obtidos diretamente de ambas as soluções mãe.

O complexo $[\text{CuCl}(\text{apbh})(\text{MeOH})]$, Figura 1.10a, pertence ao sistema cristalino triclinico e grupo espacial $P\bar{1}$, com duas unidades assimétricas em sua cela unitária. O átomo de cobre(II) apresenta número de coordenação igual a cinco e geometria pirâmide de base quadrada distorcida, em que a base da pirâmide é formada pelo sistema quelato N–N–O do

ligante e pelo íon cloreto, enquanto a posição axial é ocupada pelo átomo de oxigênio da molécula de metanol.

A representação estrutural do complexo $[\text{CuCl}(\text{aptch})(\text{MeOH})]$, representada na Figura 1.10b, demonstra que a coordenação do átomo de cobre(II) nesse complexo ocorre por meio dos ligantes metanol, clorido e hidrazona, de maneira semelhante ao seu complexo análogo derivado da benzoil-hidrazida. A diferença na estrutura cristalina do complexo derivado do ácido-2-tiofenocarboxílico-hidrazida é que este cristaliza no sistema cristalino monoclinico e grupo espacial $P2_1/c$, com quatro unidades assimétricas em sua unidade de repetição.

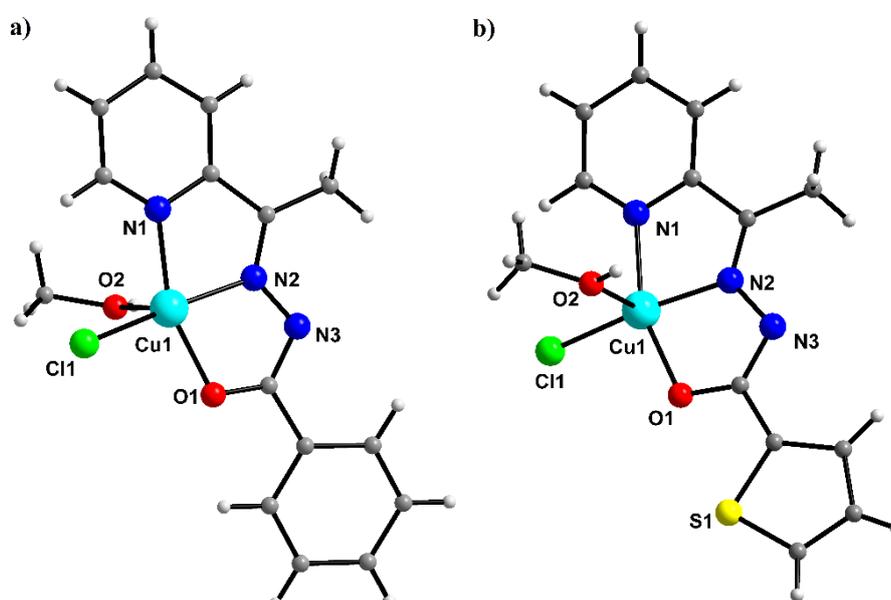


Figura 1.10. Estruturas dos complexos $[\text{CuCl}(\text{apbh})(\text{MeOH})]$ (a) e $[\text{CuCl}(\text{aptch})(\text{MeOH})]$ (b).

Recentemente, Firmino et al. sintetizaram e caracterizaram quatro novos complexos de cobre(II) com hidrazonas derivadas da isoniazida, avaliando as propriedades antitumoral e antituberculosa destes compostos.³⁷ De maneira geral, os compostos apresentaram bons valores de IC_{50} frente às linhagens de células tumorais testadas, além de ser observada atividade antituberculosa nos compostos avaliados, sendo que dois complexos apresentaram resultados melhores que a isoniazida, fármaco utilizado no tratamento de tuberculose. O complexo cloreto de (2-acetilpiridinisonicotinoil-hidrazona)cloridocobre(II) monohidrato ($[\text{Cu}(\text{apih})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$) teve sua estrutura cristalina determinada por meio da técnica de difração de raios X, estando representada na Figura 1.11.

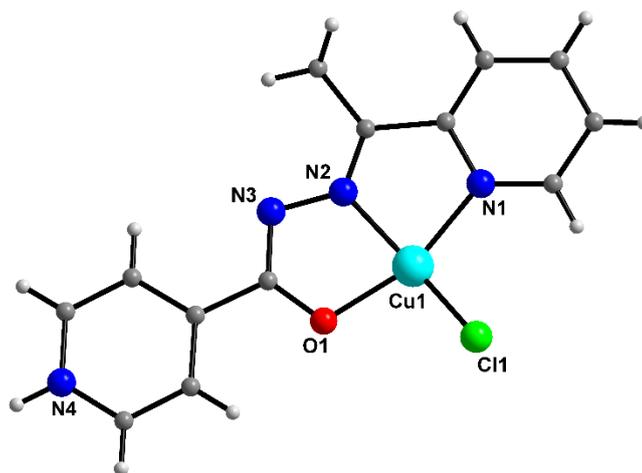


Figura 1.11. Representação estrutural do complexo $[\text{Cu}(\text{apih})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$. O íon cloreto e a molécula de água foram omitidos por motivos de clareza.

O complexo $[\text{Cu}(\text{apih})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ cristaliza no sistema cristalino triclinico e grupo espacial $\text{P}\bar{1}$, apresentando como unidade assimétrica um átomo de cobre(II) coordenado a uma molécula do ligante hidrazona na forma *zwitterion**, a partir dos três sítios de coordenação disponíveis, e a um íon cloreto, apresentando geometria quadrado planar distorcida. Há presença de um íon cloreto na esfera de coordenação externa, atuando como contraíon, além da presença de uma molécula de água como solvato de cristalização.

2. OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo geral a síntese e caracterização de ligantes hidrazonas e seus complexos de cobre(II), tendo como foco principal a análise estrutural destes compostos por meio da obtenção de monocristais adequados para serem analisados pelo método de difração de raios X de monocristal. Os tópicos listados abaixo sistematizam os objetivos específicos propostos para o trabalho.

I – Sintetizar agentes complexantes da classe das hidrazonas e a partir destes sintetizar complexos de cobre(II) derivados de diferentes sais de cobre(II);

II – Caracterizar os compostos sintetizados a partir dos métodos de espectroscopia vibracional na região do infravermelho, espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível, ressonância magnética nuclear de hidrogênio-1 e carbono-13, e análise elementar CHN, avaliando os modos de coordenação dos ligantes hidrazona e a formação dos complexos;

III – Elucidar e analisar as estruturas cristalinas e moleculares dos produtos obtidos empregando o método de difração de raios X de monocristal;

IV – Investigar as características estruturais dos compostos avaliados;

V – Avaliar estruturalmente os compostos de coordenação verificando os modos de coordenação apresentados pelo átomo metálico;

VI – Verificar a existência de interações inter e intramoleculares e a formação de possíveis arranjos supramoleculares.

3. PARTE
EXPERIMENTAL

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Materiais e Métodos

3.1.1. Reagentes e Solventes

Os reagentes utilizados na síntese das hidrazonas foram:

- 2-acetilfurano
- 2-acetilpiridina
- Benzoil-piridina
- Isonicotinohidrazida

Esses reagentes foram adquiridos da Sigma-Aldrich, assim como os sais de cobre(II) utilizados na síntese dos complexos, sendo eles:

- Nitrato de cobre(II) tri-hidrato – $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- Sulfato de cobre(II) – CuSO_4
- Acetilacetonato de cobre(II) – $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$
- Acetato de cobre(II) – $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$

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

- Metanol – CH_3OH
- Etanol 95% – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
- Acetonitrila – CH_3CN
- N,N-dimetilformamida – $(\text{CH}_3)_2\text{NCOH}$ (dmf)

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

3.1.2. Difração de Raios X

A determinação das estruturas cristalinas e molecular dos compostos sintetizados foi realizada a partir do método de difração de raios X de monocristal, utilizando um difratômetro SMART APEX II CCD (Charge Coupled Device Detector Bruker) com monocromador de grafite e que possui fonte de radiação de Mo-K α (0,71073Å) a aproximadamente 296 K. Esse equipamento pertence ao Instituto de Química da Universidade de Brasília (IQ-UnB).

Os parâmetros de celas unitárias dos compostos foram determinados a partir da coleta de três matrizes, cada uma com doze imagens, as quais foram analisadas e refinadas para que os dados da cela unitária de cada análise fossem obtidos.

A solução das estruturas foi realizada por meio dos métodos diretos, utilizando a opção de refinamento SHELXS-97, e finalizadas pela opção SHELXL-2014 no programa WinGX. A opção de refinamento baseou-se nos quadrados dos fatores estruturais (F^2) e na técnica de matriz completa por mínimos quadrados.³⁸⁻⁴⁰

A determinação das posições dos átomos não hidrogenóides foi realizada a partir de sucessivas diferenças de Fourier, enquanto o refinamento foi realizado com parâmetros anisotrópicos. O refinamento dos átomos de hidrogênio foi realizado isotropicamente na forma de grupos vinculados geometricamente aos respectivos átomos com os quais faziam ligação.

As ilustrações representando as estruturas cristalinas e as celas unitárias dos compostos foram feitas utilizando os programas DIAMOND, ORTEP-3 e POV-Ray.^{41,42} Os esquemas gráficos foram feitos pelo programa Chemdraw.

As informações da coleta de dados e refinamento das estruturas cristalinas dos compostos são apresentadas nas Tabelas 3.1 e 3.2. Tabelas com valores de comprimentos e ângulos de ligação encontram-se ao longo da discussão dos resultados.

Tabela 3.1 - Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas dos compostos Hafih, [Cu(afih)₂]_n e [Cu(apbh)(NO₃)₂]₂·H₂O.

Composto	Hafih	[Cu(afih) ₂] _n	[Cu(apbh)(NO ₃) ₂] ₂ ·H ₂ O
Fórmula molecular	C ₁₂ H ₁₁ N ₃ O ₂	C ₂₄ H ₂₀ CuN ₆ O ₄	C ₁₄ H ₁₅ CuN ₅ O ₈
Massa molecular (g.mol⁻¹)	229,24	520	444,85
Sistema cristalino	Monoclínico	Ortorrômbico	Monoclínico
Grupo espacial	Cc	Pbca	P2 ₁ /c
Parâmetros da cela			
a (Å)	9,424(1)	15,862(1)	7,863(1)
b (Å)	15,448(1)	14,547(1)	16,747(3)
c (Å)	8,129(1)	20,286(1)	13,814(3)
α (°)	90	90	90
β (°)	108,630(2)	90	104,001(1)
γ (°)	90	90	90
V (Å³)	1121,46(6)	4680,6(4)	1764,96(5)
Z	4	8	4
Densidade (g.cm⁻³)	1,358	1,476	1,674
Coefficiente linear de absorção μ (mm⁻¹)	0,096	0,977	1,294
Região de varredura angular θ (°)	2,64 – 27,15	2,01 – 26,45	1,95 – 27,51
Índices de varredura h, k, l	-11 ≤ h ≤ 12 -19 ≤ k ≤ 19 -10 ≤ l ≤ 9	-17 ≤ h ≤ 19 -18 ≤ k ≤ 17 -25 ≤ l ≤ 20	-10 ≤ h ≤ 10 -21 ≤ k ≤ 20 -13 ≤ l ≤ 17
Número de reflexões			
Coletadas	5522	23257	4051
Independentes	2205	4808	4051
Completeness (%)	99,9	100	100
Método de solução da estrutura	Métodos diretos	Métodos diretos	Métodos diretos
Método de refinamento	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Programa de refinamento	SHELXL-2014 (Sheldrick, 2008)	SHELXL-2014 (Sheldrick, 2008)	SHELXL-2014 (Sheldrick, 2008)
Critério de observação	[I > 2σ(I)]	[I > 2σ(I)]	[I > 2σ(I)]
Número de parâmetros	154	318	293
Correção de absorção	Multi-scan T _{mín} = 0,9478 T _{máx} = 0,9727	Multi-scan T _{mín} = 0,5666 T _{máx} = 0,7853	Multi-scan T _{mín} = 0,6674 T _{máx} = 0,8197
F(000)	480	2136	908
Goodness-of-fit (F²)	1,069	1,068	0,774
Índices de discordância finais	R ₁ = 0,0360 wR ₂ = 0,0850	R ₁ = 0,0463 wR ₂ = 0,1099	R ₁ = 0,0141 wR ₂ = 0,0221
Densidade eletrônica residual (e.Å⁻³)	0,14 (0,973 Å de H6c)	0,36 (1,385 Å de H14)	0,43 (0,884 Å de O8)

Tabela 3.2 - Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas dos compostos $[\text{Cu}(\text{apbh})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, $[\text{Cu}_2(\text{apbh})_2(\text{dmf})(\mu\text{-SO}_4)]$ e $[\text{Cu}(\text{apbh})(\text{CH}_3\text{COO})]_2$.

Composto	$[\text{Cu}(\text{apbh})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	$[\text{Cu}_2(\text{apbh})_2(\text{dmf})(\mu\text{-SO}_4)]$	$[\text{Cu}(\text{apbh})(\text{CH}_3\text{COO})]_2$
Fórmula molecular	$\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{CuN}_7\text{O}_2$	$\text{C}_{31}\text{H}_{31}\text{Cu}_2\text{N}_7\text{O}_7\text{S}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{CuN}_3\text{O}_3$
Massa molecular (g.mol⁻¹)	581,12	772,77	360,85
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
Parâmetros da cela			
a (Å)	8,245(1)	10,620(1)	9,6971(3)
b (Å)	13,325(1)	12,188(1)	14,645(4)
c (Å)	14,202(1)	13,560(1)	10,812(4)
α (°)	67,262(1)	75,941(1)	90
β (°)	77,883(1)	81,414(2)	95,315(1)
γ (°)	78,090(1)	71,401(1)	90
V (Å³)	1393,35(6)	1608,73(8)	1528,95(8)
Z	2	2	4
Densidade (mg.cm⁻³)	1,385	1,595	1,568
Coefficiente linear de absorção μ (mm⁻¹)	0,824	1,446	1,447
Região de varredura angular θ (°)	1,57 – 30,56	1,55 – 26,43	2,11 – 28,29
Índices de varredura h, k, l	$-11 \leq h \leq 11$ $-19 \leq k \leq 19$ $-20 \leq l \leq 20$	$-10 \leq h \leq 13$ $-15 \leq k \leq 15$ $-16 \leq l \leq 16$	$-12 \leq h \leq 12$ $-19 \leq k \leq 16$ $-12 \leq l \leq 14$
Número de reflexões			
Coletadas	32840	32021	12733
Independentes	8489	6589	3779
Completeness (%)	100	100	99,5
Método de solução da estrutura	Métodos diretos	Métodos diretos	Métodos diretos
Método de refinamento	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Programa de refinamento	SHELXL-97 (Sheldrick, 2008)	SHELXL-97 (Sheldrick, 2008)	SHELXL-97 (Sheldrick, 2008)
Critério de observação	$[I > 2\sigma(I)]$	$[I > 2\sigma(I)]$	$[I > 2\sigma(I)]$
Número de parâmetros	364	442	211
Correção de absorção	Multi-scan $T_{\text{mín}} = 0,6281$ $T_{\text{máx}} = 0,7714$	Multi-scan $T_{\text{mín}} = 0,4637$ $T_{\text{máx}} = 0,6692$	Multi-scan $T_{\text{mín}} = 0,4793$ $T_{\text{máx}} = 0,8688$
F(000)	602	792	740
Goodness-of-fit (F^2)	1,025	1,027	1,09
Índices de discordância finais	$R_1 = 0,0391$ $wR_2 = 0,0948$	$R_1 = 0,0304$ $wR_2 = 0,0727$	$R_1 = 0,0416$ $wR_2 = 0,1456$
Densidade eletrônica residual (e.Å⁻³)	0,34 (0,714 Å de Cu1)	0,38 (2,347 Å de H21c)	0,50 (0,842 Å de Cu1)

3.1.3. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro FT-IR Varian 640 na região de 4000–400 cm^{-1} , pertencente ao IQ-UnB, utilizando pastilhas de brometo de potássio (KBr) preparadas na proporção aproximada de 1 mg de composto para 100 mg de KBr. As linhas de base dos espectros obtidos foram corrigidas no programa Win-Bomem Easy de modo a facilitar a compreensão dos espectros.

3.1.4. Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível

Os espectros de absorção molecular na região do ultravioleta-visível dos ligantes e dos complexos foram obtidos em um espectrofotômetro Agilent HP 8453, utilizando soluções com concentrações de aproximadamente $2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ e $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, preparadas em três solventes: acetonitrila, metanol e N,N-dimetilformamida. Esse espectrofotômetro pertence ao IQ-UnB.

3.1.5. Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C

O espectro de RMN de hidrogênio-1 para o ligante 2-acetilfurano-isonicotinohidrazona foi obtido em um espectrômetro Bruker Avance III HD (600 MHz para ^1H), enquanto o espectro de RMN de carbono-13 foi obtido a partir de um espectrômetro VARIAN Mercury plus 7,04 T (75,4 MHz para ^{13}C), ambos utilizando dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d_6) como solvente e tetrametilsilano (TMS) como referência interna. Esses equipamentos utilizados encontram-se presentes no IQ-UnB.

3.1.6. Análise Elementar CHN

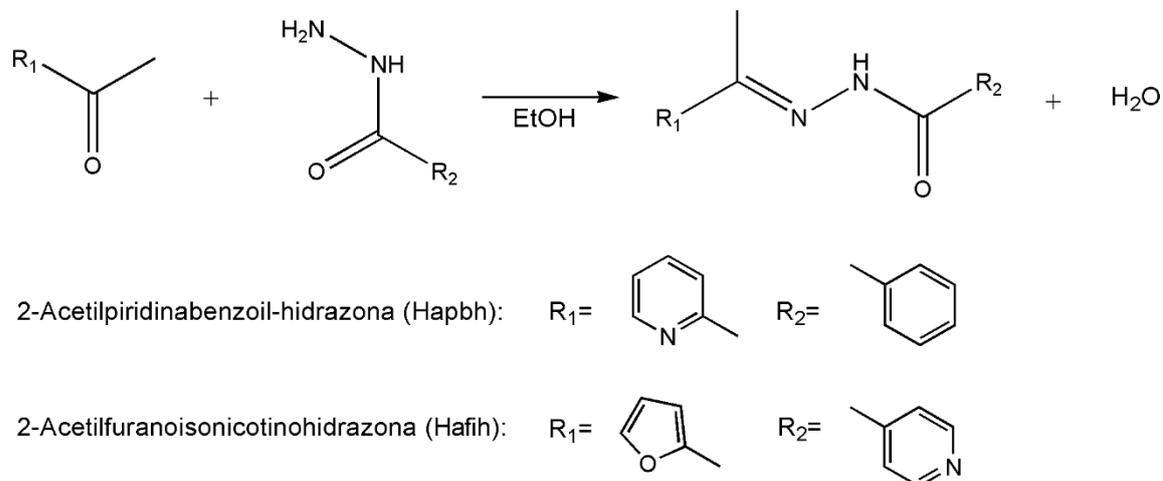
Os teores de carbono, nitrogênio e hidrogênio dos complexos sintetizados foram determinados em um equipamento Perkin Elmer/Series II 2400 analyzer, pertencente ao Instituto de Química da Universidade de Brasília e que utiliza um padrão de acetanilida.

3.1.7. Ponto de Fusão (p.f.)

A determinação do ponto de fusão dos complexos metálicos e do ligante foi realizada em um aparelho digital MQAPF-302 da Micro Química, pertencente ao laboratório LASIC da UnB.

3.2. Síntese dos Ligantes

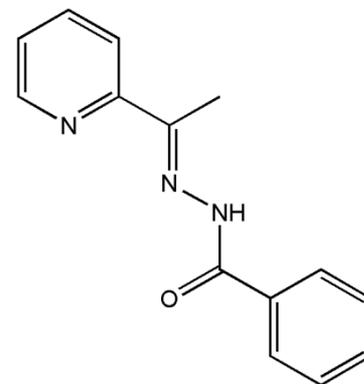
As bases de Schiff utilizadas como ligantes na síntese dos complexos já possuem síntese conhecida na literatura,²² sendo obtidas a partir da reação de condensação entre uma cetona ou aldeído e uma hidrazida. O Esquema 3.1 representa a síntese dos agentes complexantes utilizados neste trabalho.



Esquema 3.1. Representação da síntese dos agentes complexantes utilizados neste trabalho.

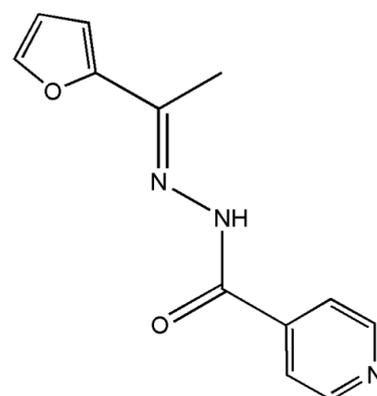
3.2.1. Síntese do ligante 2-acetilpiridinabenzoil-hidrazona (Hapbh).

Em um balão foram dissolvidos 2 mmols (272 mg) de benzoil-hidrazida em 20 mL de etanol, sendo adicionado posteriormente 2 mmols (242 mg, 0,22 mL) de 2-acetilpiridina. O meio reacional incolor permaneceu em refluxo durante 3 horas, obtendo-se um sólido cristalino incolor após a evaporação do solvente da solução mãe. Rendimento: 448,7 mg (94%). Ponto de fusão: 148 °C–149 °C.



3.2.2. Síntese do ligante 2-acetilfuranoisonicotinohidrazona (Hafih).

A isonicotinohidrazida (2 mmol, 275 mg) foi solubilizada em 20 mL de etanol em um balão, no qual foram adicionados posteriormente 2 mmols (220 mg, 0,2 mL) de 2-acetilfurano. A mistura reacional permaneceu em refluxo durante 3 horas. Cristais incolores foram obtidos pela evaporação lenta do solvente da solução mãe e foram analisados pelo método de difração de raios X de monocristal. Rendimento: 384 mg (84%). Ponto de fusão: 196 °C–197 °C.



Análise elementar (%) para $C_{12}H_{11}N_3O_2$: C 62,87; H 4,84; N 18,33 (valores calculados), C 63,29; H 4,78; N 18,25 (valores obtidos).

3.3. Síntese dos Complexos

3.3.1. Síntese do complexo *catena*-poli[bis(2-acetilfuranoisonicotinohidrazonato)cobre(II)] – $[Cu(afih)_2]_n$.

Dissolveu-se o ligante Hafih (0,1 mmol) em 5 mL de metanol num balão, colocando-o em refluxo. Em seguida, adicionou-se ao balão 0,05 mmol de $Cu(C_5H_7O_2)_2$ solubilizado em 5 mL de metanol, sendo obtido meio reacional verde com precipitado que permaneceu sob refluxo por 3 horas. O produto formado foi recristalizado em dmf e após algumas semanas ocorreu a formação de cristais verdes. Rendimento: 14 mg (55%). Ponto de fusão: 218 °C–220 °C. Análise Elementar (%) para $C_{24}H_{20}CuN_6O_4$: C 55,43; H 3,88; N 16,16 (valores calculados), C 55,23; H 3,66; N 16,09 (valores obtidos).

3.3.2. Síntese do complexo (2-acetilpiridinabenzoil-hidrazona)dinitratocobre(II) monohidrato - $[Cu(Hapbh)(NO_3)_2] \cdot H_2O$.

O ligante Hapbh (0,1 mmol) foi solubilizado em 5 mL de metanol e a solução foi colocada sob refluxo, adicionando-se posteriormente 5 mL de uma solução metanólica de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (0,1 mmol), sendo obtido meio reacional verde sem precipitado que permaneceu sob refluxo por 3 horas. Cristais verdes foram obtidos após alguns dias por meio da evaporação lenta da solução mãe. Rendimento: 36 mg (82%). Ponto de fusão: 136 °C–138 °C. Análise elementar (%) para $C_{14}H_{15}CuN_5O_8$: C 37,8; H 3,4; N 15,74 (valores calculados), C 38,83; H 3,12; N 15,34 (valores obtidos).

3.3.3. Síntese do complexo bis(2-acetilpiridinabenzoil-hidrazonato)cobre(II) – $[Cu(apbh)_2] \cdot CH_3CN$.

Dissolveu-se 0,1 mmol do ligante Hapbh em 4 mL de acetonitrila num balão, o qual foi colocado sob refluxo. Em seguida foi adicionado 0,05 mmol de $Cu(C_5H_7O_2)_2$ solubilizado em 6 mL acetonitrila ao balão, sendo obtido meio reacional amarelo sem precipitado, o qual permaneceu sob refluxo durante 3 horas. Cristais marrons foram obtidos depois de alguns dias pela evaporação lenta da solução mãe. Rendimento: 16 mg (53%). Ponto de fusão: Decompõe em 235 °C. Análise elementar (%) para $C_{28}H_{24}CuN_6O_2$: C 62,27; H 4,48; N 15,34 (valores calculados), C 61,36; H 4,4; N 15,33 (valores obtidos). Os valores

calculados da análise elementar foram obtidos desconsiderando a molécula de acetonitrila, pois há perda das moléculas do solvente nos cristais desse composto.

3.3.4. Síntese do complexo bis(2-acetilpiridinabenzoil-hidrazonato)dimetil-formamida(μ -sulfato)dicobre(II) – $[\text{Cu}_2(\text{apbh})_2(\text{dmf})(\mu\text{-SO}_4)]$.

0,1 mmol do ligante Hapbh foi solubilizado em 4 mL de metanol e a solução ficou sob refluxo num balão. Em seguida dissolveu-se parcialmente 0,1 mmol de CuSO_4 em 6 mL de metanol e adicionou-se ao balão, sendo obtida mistura reacional verde com um pouco do sal de cobre(II) não solubilizado. A mistura ficou sob refluxo por 2 horas e, com o decorrer da reação, o CuSO_4 foi solubilizado. O produto obtido foi recristalizado à quente em dmf e após algumas semanas foram obtidos cristais verdes escuros. Rendimento: 20 mg (52%). Ponto de fusão: Decompõe em 240 °C. Análise Elementar (%) para $\text{C}_{31}\text{H}_{31}\text{Cu}_2\text{N}_7\text{O}_7\text{S}$: C 48,18; H 4,04; N 12,69 (valores calculados), C 46,01; H 3,67; N 11,69 (valores obtidos).

3.3.5. Síntese do complexo μ -diacetatobis[(2-acetilpiridinabenzoil-hidrazonato)cobre(II)] – $[\text{Cu}(\text{apbh})(\text{CH}_3\text{COO})_2]$.

$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0,1mmol) foi solubilizado em 5 mL de acetonitrila e adicionado a uma solução do ligante Hapbh (0,1mmol) solubilizado em 5 mL de acetonitrila, sendo obtida uma solução verde escura que permaneceu sob agitação durante 30 minutos. Cristais verdes foram obtidos diretamente da solução mãe à temperatura ambiente após alguns dias. Rendimento 19 mg (52%). Ponto de fusão: Decompõe a partir de 205 °C. Análise Elementar (%) para $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}_6$: C 53,25; H 4,19; N 11,64 (valores calculados), C 53,20; H 3,75; N 11,63 (valores obtidos).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos nas análises estruturais e de espectroscopia vibracional na região do infravermelho, espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta-visível e de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C realizadas para os seis compostos que tiveram suas estruturas cristalinas e moleculares inéditas determinadas por difração de raios X de monocristal, sendo o ligante 2-acetilfuranoisonicotinohidrazona e cinco complexos derivados do cobre(II): $[\text{Cu}(\text{afih})_2]_n$, $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{Hapbh})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{apbh})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, $[\text{Cu}_2(\text{apbh})_2(\text{dmf})(\mu\text{-SO}_4)]$ e $[\text{Cu}(\text{apbh})(\text{CH}_3\text{COO})]_2$.

4.1. Compostos derivados do 2-acetilfurano

O ligante 2-acetilfuranoisonicotinohidrazona (Hafih) foi sintetizado por meio da reação de condensação entre o 2-acetilfurano e a isoniazida e, a partir desse ligante, foi possível a obtenção do polímero de coordenação $[\text{Cu}(\text{afih})_2]_n$, conforme esquematizado na Figura 4.1.

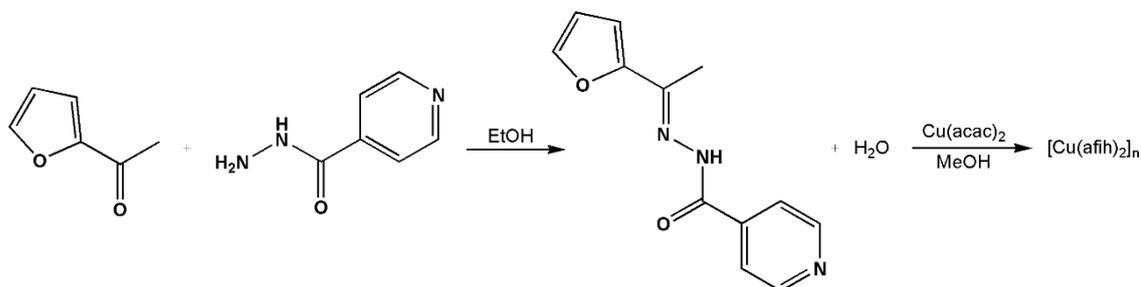


Figura 4.1. Esquema de síntese do ligante Hafih e do complexo $[\text{Cu}(\text{afih})_2]_n$.

4.1.1. Análise estrutural do ligante 2-acetilfuranoisonicotinohidrazona – Hafih

Os dados obtidos na coleta de intensidades e refinamento da estrutura do ligante Hafih indicam que esse composto cristaliza no sistema cristalino monoclinico e grupo espacial Cc , referência número 9 da *International Tables for Crystallography*⁴³ e simetria de Laue $2/m$. A Figura 4.2 representa a projeção ORTEP do composto Hafih com a numeração de todos os átomos não hidrogenóides. Observa-se que o composto apresenta isomeria geométrica E em relação à ligação do grupo imínico (C5-N1), possuindo o anel furano e o

agrupamento amida N-C(O)-Py como grupos de maior prioridade para a determinação desta isomeria geométrica.

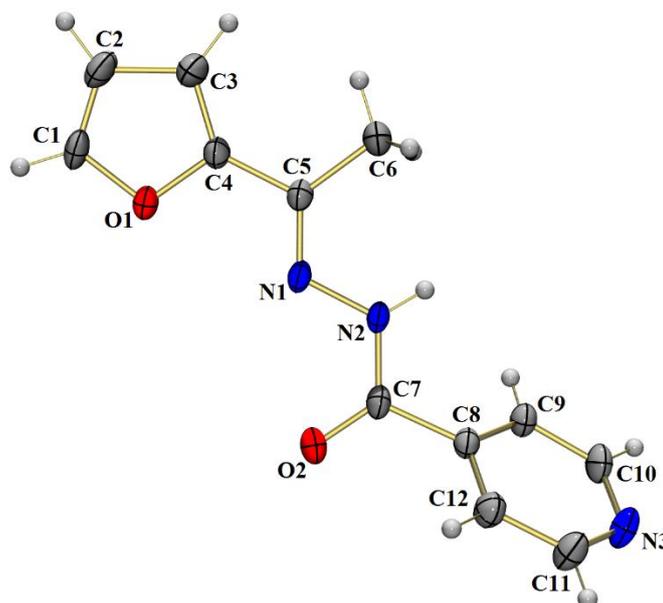


Figura 4.2. Projeção ORTEP do composto Hafih. Elipsóides térmicas representadas a um nível de probabilidade de 30%.

No ano de 2012, Dileep et al. reportaram a estrutura cristalina de um ligante bastante semelhante, o 2-acetiltiofenoisonicotinohidrazona,⁴⁴ que se diferencia por possuir um átomo de enxofre no lugar do átomo de oxigênio do grupo furano e, em comparação à estrutura do ligante Hafih, possui o átomo de oxigênio carbonílico e o grupo piridina em posições diferentes.

Em estado sólido, o ligante Hafih apresenta-se na forma de seu tautômero cetônico, evidenciado pelo valor de comprimento de ligação da carbonila C7–O2 (1,222(3) Å) que possui valor coerente com o valor aproximado de 1,22 Å, o que é esperado para ligações duplas entre carbono e oxigênio, e pelo caráter de ligação simples observada na ligação C7–N2 (1,346(3) Å). Os comprimentos das ligações C5–N1 (1,280(3) Å), C7–N2 e C7–O2 estão de acordo com o observado na literatura para ligantes semelhantes da classe das hidrazonas.^{30,44,45} A Tabela 4.1 apresenta alguns valores de ângulos e comprimentos de ligação selecionados para o composto Hafih.

O ligante Hafih apresenta uma disposição quase planar dos átomos presentes em sua estrutura, evidenciado pelos valores dos ângulos de ligação que envolvem os átomos da cadeia característica das hidrazonas, apresentados na Tabela 4.1, os quais se aproximam do valor esperado de 120° para átomos que fazem três ligações e apresentam geometria trigonal plana, como observado na maioria dos átomos na estrutura do ligante Hafih. O grupo piridina

encontra-se posicionado fora do plano com ângulo de torção N2–C7–C8–C9 de aproximadamente 43°, provavelmente para prevenir a ocorrência de uma interação desfavorável entre os átomos de hidrogênio ligados aos átomos N2 e C9.³⁰

Tabela 4.1. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados do composto Hafih. Os desvios encontram-se entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)				Ângulos de ligação (°)	
C7–O2	1,222(3)	C7–N2	1,346(3)	C5–N1–N2	117,2(2)
C5–N1	1,280(3)	N1–N2	1,383(3)	N1–N2–C7	117,7(2)
C1–O1	1,362(3)	O1–C4	1,367(3)	N2–C7–O2	124,2(2)
C10–N3	1,322(4)	C11–N3	1,328(3)	O2–C7–C8	120,8(2)
				N2–C7–C8	114,9(2)

Existem, na estrutura cristalina do ligante Hafih, interações intermoleculares do tipo ligação hidrogênio entre o átomo de oxigênio carbonílico de uma molécula do ligante hidrazona com o átomo de hidrogênio N2–H(2a) da molécula vizinha, em que a ligação N2–H(2a)···O2^a possui comprimento de 3,358(2) Å e ângulo de 175,7°, sendo que a operação de simetria utilizada para gerar átomos equivalentes foi ^ax, –y, z–1/2. Essas ligações hidrogênio intermoleculares proporcionam a formação de um arranjo supramolecular do composto Hafih, conforme observado na Figura 4.3.

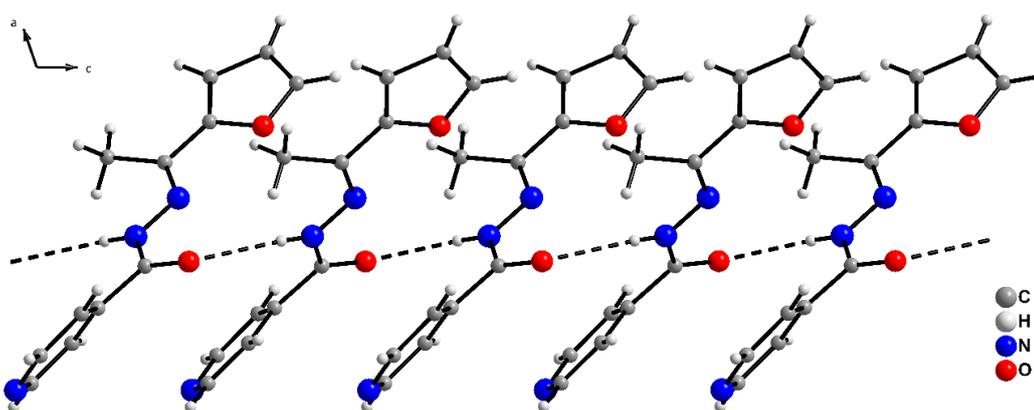


Figura 4.3. Arranjo supramolecular do ligante Hafih segundo o eixo cristalográfico *b*. As linhas pontilhadas indicam as ligações hidrogênio intermoleculares existentes na estrutura de Hafih.

O composto Hafih pertence ao sistema cristalino monoclinico, grupo espacial *Cc* e apresenta quatro unidades assimétricas em sua cela unitária, como observado na Figura 4.4a. A Figura 4.4b corresponde ao referencial número 9 da *International Tables for Crystallography*⁴³, apresentando os operadores de simetria presentes na cela. Nota-se a

presença de um plano de deslizamento perpendicular ao eixo cristalográfico b e na direção de c , e um plano de deslizamento diagonal paralelo ao plano cristalográfico ac como operadores de simetria do grupo espacial Cc .

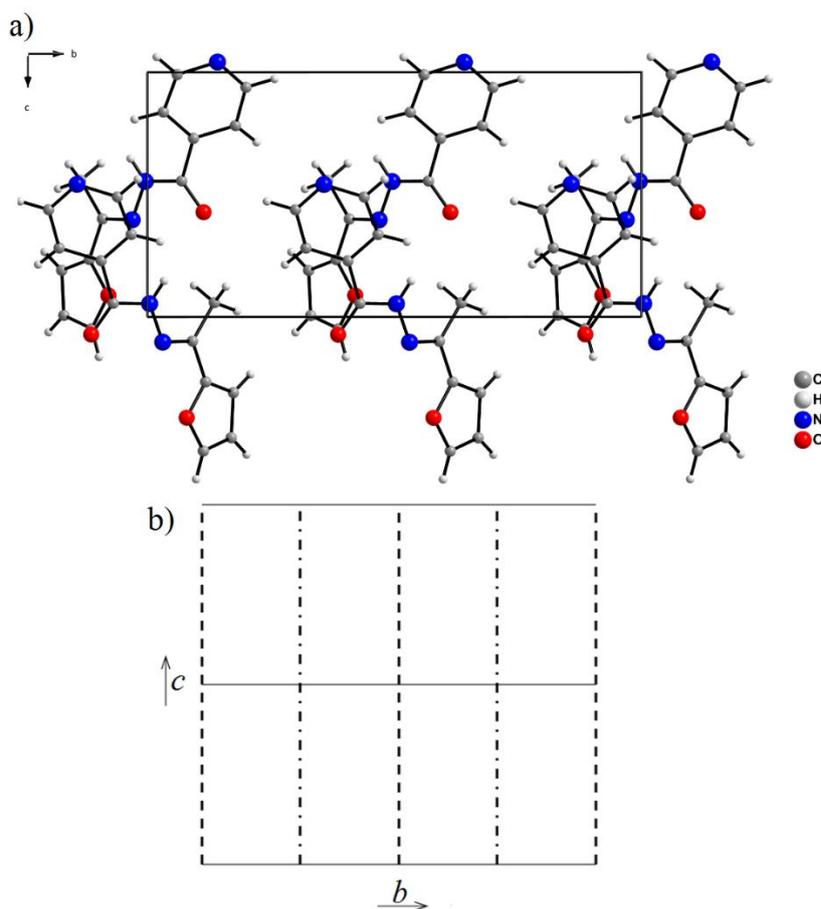


Figura 4.4. Cella unitária do composto Hafih segundo o plano cristalográfico bc (a) e diagrama referente ao grupo espacial Cc extraído da *International Tables for Crystallography*⁴³ (b).

4.1.2. Análise de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C do ligante Hafih.

O ligante livre Hafih foi caracterizado também por ressonância magnética nuclear (RMN) de hidrogênio-1 (600 MHz, DMSO- d_6) e carbono-13 (75 MHz, DMSO- d_6), utilizando em ambos tetrametilsilano (TMS) como referência interna. A Tabela 4.2 apresenta os dados obtidos nos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C para o composto Hafih. As figuras dos espectros de RMN obtidos encontram-se no Apêndice I.

O espectro de RMN de ^1H do ligante Hafih apresenta um singlete com integração igual a 1 em 10,93 ppm, correspondendo ao hidrogênio (3a) ligado ao átomo de nitrogênio vizinho à carbonila, sendo um átomo de hidrogênio bastante desblindado por ser vizinho à carbonila, grupo retirador de densidade eletrônica, além de ser capaz de realizar interações intermoleculares do tipo ligação hidrogênio. Observa-se dois dupletos em 8,76 e 7,79 ppm,

região característica de anéis aromáticos, possuindo ambos constantes de acoplamento (J) iguais a 3,9 Hz e integração igual a 2, referentes aos átomos de hidrogênio do grupo piridina, sendo que o duplete em 8,76 ppm corresponde aos hidrogênios vizinhos ao átomo de nitrogênio (H10 e H11), enquanto os outros átomos de hidrogênio (H9 e H12) são representados pelo duplete em 7,79 ppm. Os hidrogênios do grupo furano H1, H2 e H3 aparecem no espectro de RMN-¹H como sinais em respectivamente 7,83, 7,03 e 6,62 ppm, ambos os três sinais com integração igual a 1. Os hidrogênios do grupo metila aparecem no espectro como um singleto em 2,3 ppm de integração igual a 3.

Tabela 4.2. Valores de deslocamento químico (δ) dos núcleos de ¹H e ¹³C obtidos nas análises de ressonância magnética nuclear.

Átomos ¹³ C	δ (ppm)	Átomos ¹ H	δ (ppm)
1	148,9	1	7,8
2	112,7	2	6,6
3	112,5	3	7,0
4	145,4	6	2,3
5	151,9	N(2)-H(2a)	10,9
6	14,5	9 e 12	7,76
7	162,8	10 e 11	8,72
8	141,4		
9 e 12	122,3		
10 e 11	150,5		

O espectro de RMN de ¹³C apresenta 10 sinais de ressonância, sendo que dois deles correspondem a dois carbonos cada devido à presença de simetria no anel piridínico. O sinal em 162,8 ppm corresponde ao carbono mais desblindado, sendo o carbono C7 pertencente à carbonila. O carbono imínico C5 é caracterizado pelo sinal de ressonância em 151,9 ppm. Devido à simetria apresentada pelo anel piridínico, são observados somente três sinais no espectro referente aos cinco átomos de carbono presentes no anel, sendo que o sinal em 150,5 ppm corresponde aos carbonos C10 e C11, enquanto os átomos C9 e C12 são caracterizados pelo sinal em 122,3 ppm e o sinal observado em 141,4 ppm refere-se ao carbono C8. No caso, a atribuição dos sinais referentes aos carbonos do grupo piridina foi realizada levando em consideração o efeito das estruturas de ressonância do anel piridínico.

Os carbonos do grupo furano apresentam sinais no espectro na faixa de 150 a 110 ppm, região característica de carbonos de alcenos, sendo que os carbonos C1 e C4 apresentam maiores deslocamento químico (148,9 e 145,4 ppm respectivamente) por estarem ligados ao átomo de oxigênio, enquanto os carbonos C2 e C3 apresentam deslocamentos químicos de respectivamente 112,7 e 112,5 ppm. O sinal em 14,5 ppm corresponde ao carbono do grupo metila presente na estrutura de Hafih.

4.1.3. Análise Estrutural do complexo *catena*-poli[bis(2-acetilfuranoisonicotinohidrazonato)cobre(II)] – [Cu(afih)₂]_n.

De acordo com os resultados obtidos na análise de difração de raios X de monocristal, o complexo [Cu(afih)₂]_n cristaliza no sistema cristalino ortorrômbico e grupo espacial *Pbca*, referência número 61 da *International Tables for Crystallography*⁴³ e com simetria de Laue mmm. A Figura 4.5 ilustra a representação ORTEP do composto [Cu(afih)₂]_n com todos os átomos não hidrogenóides numerados.

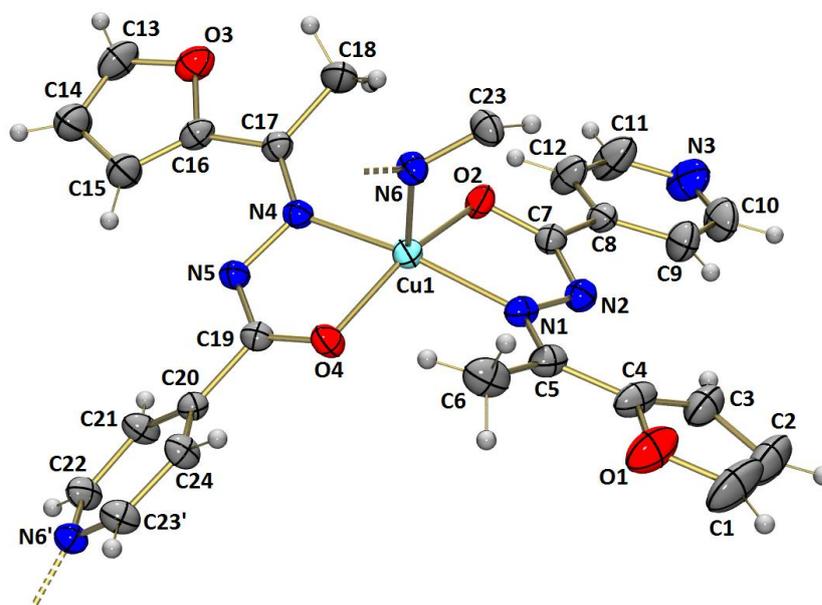


Figura 4.5. Representação ORTEP da estrutura cristalina e molecular do complexo [Cu(afih)₂]_n. Elipsóides térmicas representadas a um nível de 30% de probabilidade. Linhas tracejadas indicam a continuidade na estrutura do complexo.

A unidade assimétrica do complexo é formada por um átomo de cobre(II) coordenado a duas moléculas desprotonadas do ligante Hafih, por meio dos átomos de oxigênio carbonílicos e nitrogênio imínicos. O átomo central encontra-se coordenado também ao átomo de nitrogênio piridínico de uma terceira molécula do ligante hidrazona, formando um

interessante polímero de coordenação, pouco comum para essa classe de ligantes. O poliedro de coordenação do átomo central encontra-se na forma de uma pirâmide de base quadrada distorcida, apresentando os átomos N1, O2, N4 e O4 posicionados na base da pirâmide e o átomo N6 na posição axial.

É importante destacar o parâmetro de Addison (τ), um modo utilizado para prever a geometria de complexos pentacoordenados,⁴⁶ sendo definido por $|(\beta - \alpha)|/60$, onde β e α são os valores dos maiores ângulos de ligação do poliedro de coordenação, correspondendo aos ângulos N1–Cu1–N4 (166,46°) e O2–Cu1–O4 (155,65°). Quanto mais próximo de zero é o valor de τ , mais próxima de uma pirâmide de base quadrada ideal é a geometria do complexo, enquanto um valor de τ próximo de um indica uma geometria bipirâmide trigonal para o complexo. O parâmetro de Addison calculado para o composto $[\text{Cu}(\text{afih})_2]_n$ foi igual a 0,18, o que confirma uma geometria pirâmide de base quadrada distorcida para o complexo. A Tabela 4.3 apresenta ângulos e comprimentos de ligação selecionados para o complexo $[\text{Cu}(\text{afih})_2]_n$.

Tabela 4.3. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados do complexo $[\text{Cu}(\text{afih})_2]_n$. Os desvios encontram-se entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)				Ângulos de ligação (°)	
Cu1–N1	2,035(3)	C19–O4	1,284(4)	N1–Cu1–O2	79,87(10)
Cu1–O2	1,912(2)	N2–C7	1,304(4)	N1–Cu1–O4	98,86(10)
Cu1–N4	2,030(3)	N5–C19	1,307(4)	O2–Cu1–N4	95,87(10)
Cu1–O4	1,954(2)	C5–N1	1,307(4)	O4–Cu1–N4	79,68(10)
Cu1–N6	2,232(3)	C17–N4	1,310(4)	N1–Cu1–N4	166,46(11)
C7–O2	1,284(4)	N6–C22 ^a	1,323(4)	O2–Cu1–O4	155,65(11)

A estrutura rígida apresentada pela molécula do ligante ocasiona a distorção no poliedro de coordenação do complexo, o pode ser verificado pelos valores de ângulos de ligação apresentados na Tabela 4.3, onde os ângulos de ligação O4–Cu1–N4, N1–Cu1–O2, N1–Cu1–O4 e O2–Cu1–N4 possuem valores diferentes do valor ideal de 90°, esperado para os ângulos da base de uma pirâmide de base quadrada.

Observa-se, na estrutura cristalina do complexo, que as moléculas do ligante estão coordenadas ao átomo de cobre(II) na forma do isômero geométrico *Z* em relação à ligação C=N imínica (C5–N1 e C17–N4), diferentemente do observado na estrutura cristalina do ligante livre em que as moléculas do composto Hafih encontram-se na forma do isômero *E*.

Essa mudança conformacional provavelmente ocorreu para facilitar a formação da estrutura polimérica do complexo, o que poderia ser dificultado caso as moléculas do ligante estivessem na forma de seu isômero geométrico *E*. Os ligantes encontram-se na forma do tautômero enol, o que é evidenciado pelo aumento no comprimento das ligações C7–O2 e C19–O4 de 1,222(3) Å, comprimento de ligação observado na estrutura cristalina do ligante livre, para o valor de 1,284(4) Å no complexo, juntamente com a diminuição das ligações N2–C7 e N5–C19 de 1,347(3) Å no ligante livre para 1,304(4) Å e 1,307(4) Å respectivamente, que ocorreram após a coordenação do íon metálico ao ligante, conferindo um maior caráter de ligação simples para a carbonila e um maior caráter de ligação dupla para as ligações carbono-nitrogênio. Quando a hidrazona se coordena ao centro metálico por meio de seu tautômero enol, esta adquire maior estabilidade, visto que há um aumento na conjugação das ligações π da estrutura da hidrazona quando a ligação carbono-nitrogênio apresenta caráter de ligação dupla.

As ligações presentes no poliedro de coordenação Cu1–N1, Cu1–O2, Cu1–N4, Cu1–O4 e Cu1–N6 possuem comprimentos de ligação iguais a 2,035(3) Å, 1,912(2) Å, 2,030(3) Å, 1,954(2) Å e 2,232(3) Å respectivamente. As ligações Cu–N e Cu–O possuem valores de comprimento de ligação semelhantes aos valores observados em outros complexos de cobre(II) com hidrazonas.^{29,36} A ligação axial Cu1–N6 apresenta um comprimento de ligação maior do que as outras ligações que formam o poliedro de coordenação, sendo esse aumento no comprimento de ligação ocasionado pela presença de dois elétrons ocupando o orbital dz^2 , causando repulsão das ligações ao longo do eixo de ligação *z*. Essa ligação Cu1–N6 que ocorre entre o átomo central e o nitrogênio do grupo piridina do ligante hidrazona proporciona a formação de um polímero de coordenação unidimensional, onde os operadores de simetria utilizados para gerar átomos equivalentes são $a-x + 3/2, y - 1/2, z$ e $b-x + 3/2, y + 1/2, z$. A Figura 4.6 representa a cadeia polimérica do complexo $[\text{Cu}(\text{afih})_2]_n$.

O ligante Hafih se comporta de maneira bidentada na formação de compostos de coordenação e, por isso, seria esperada a formação de um complexo em que o cobre(II) apresentasse geometria quadrada planar distorcida. A possibilidade do átomo de cobre(II) ter uma quinta ligação com o átomo de nitrogênio piridínico (Cu1–N6) possibilita uma geometria pirâmide de base quadrada distorcida, garantindo então maior estabilidade ao átomo de cobre(II) se comparado a um complexo quadrado planar de cobre(II).²

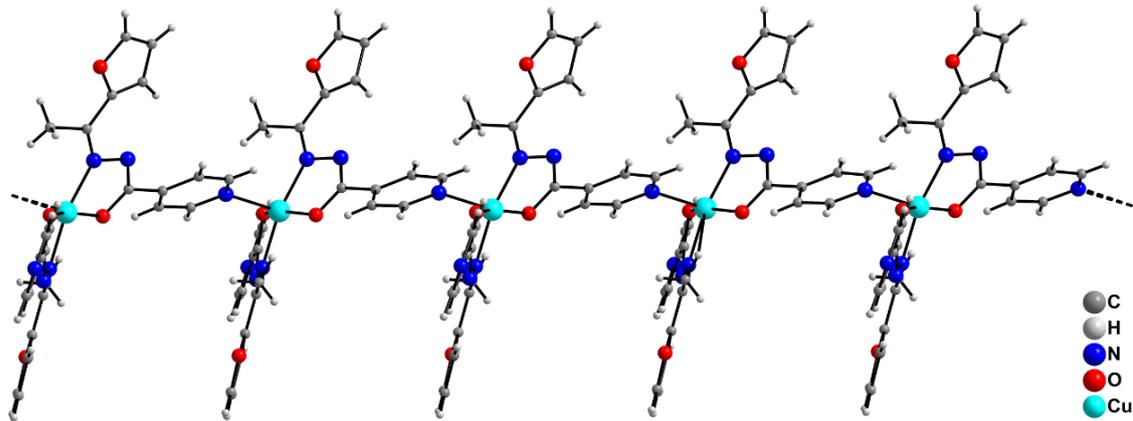


Figura 4.6. Representação da cadeia polimérica do complexo $[\text{Cu}(\text{afih})_2]_n$. As linhas pontilhadas representam a continuidade da estrutura do polímero de coordenação.

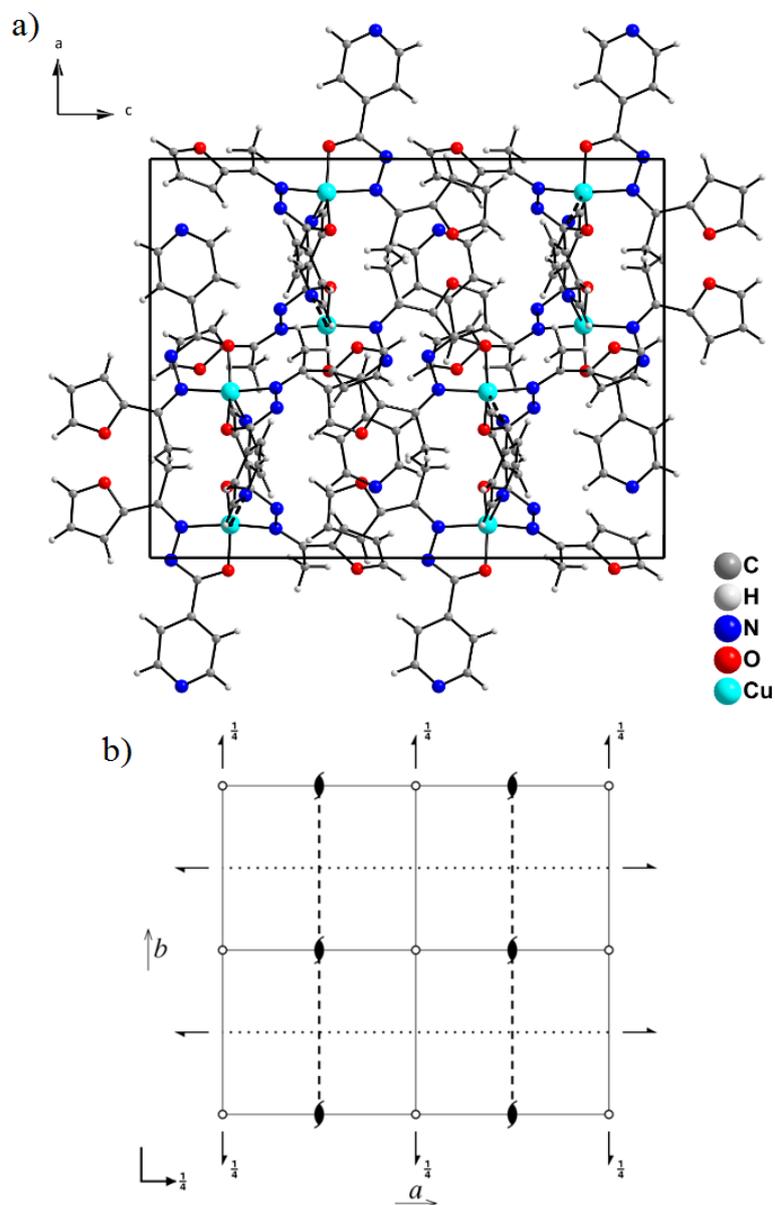


Figura 4.7. Cella unitária do composto $[\text{Cu}(\text{afih})_2]_n$ vista através do plano cristalográfico ac (a) e diagrama extraído da *International Tables for Crystallography*⁴³ referente ao grupo espacial $Pbc1$ (b).

A cela unitária do polímero de coordenação $[\text{Cu}(\text{afih})_2]_n$ pertence ao sistema cristalino ortorrômbico e grupo espacial $Pbca$, apresentando oito unidades assimétricas em seu interior. As Figuras 4.7a e 4.7b representam respectivamente a cela unitária deste composto ao longo do plano cristalográfico ac e a representação gráfica da cela de referência de número 61 da *International Tables for Crystallography*⁴³ com os operadores de simetria presentes na cela indicados. Observa-se que a cela unitária apresenta eixos helicoidais binários (2_1), planos de deslizamento ao longo dos três eixos cristalográficos, e centro de inversão como operadores de simetria.

4.1.4. Análise de espectroscopia vibracional na região do infravermelho para os compostos Hafih e $[\text{Cu}(\text{afih})_2]_n$.

O ligante Hafih e seu respectivo complexo $[\text{Cu}(\text{afih})_2]_n$ foram caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho médio na faixa espectral entre 4000 e 400 cm^{-1} com o objetivo de comparar as absorções observadas no espectro do complexo com as do espectro do ligante livre. Os espectros obtidos na análise de FT-IR correspondentes aos compostos Hafih e $[\text{Cu}(\text{afih})_2]_n$ encontram-se nas Figuras 4.8 e 4.9.

A Tabela 4.4 apresenta as principais bandas características dos compostos Hafih e $[\text{Cu}(\text{afih})_2]_n$ que foram observadas em seus respectivos espectros vibracionais. Os modos normais de vibração envolvendo o átomo de cobre(II) não foram observados no espectro do complexo $[\text{Cu}(\text{afih})_2]_n$ visto que os modos vibracionais de estiramento que envolvem as ligações Cu–O, Cu–N e Cu–py são observados na faixa de aproximadamente 400-250 cm^{-1} , a qual encontra-se na região do infravermelho distante e portanto não são visualizadas no espectro obtido.⁴⁷

Tabela 4.4. Frequências de estiramento (cm^{-1}) dos modos normais de vibração selecionados para os compostos Hafih e $[\text{Cu}(\text{afih})_2]_n$.

	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C=Npy})$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{N-N})$	$\delta(\text{py})$
Hafih	3244	1667	1600	1572	_____	1154	665
$[\text{Cu}(\text{afih})_2]_n$	_____	_____	1584	1520	1374	1168	707

Observa-se que, após a complexação do átomo metálico ao ligante, ocorreu o desaparecimento da banda $\nu(\text{N-H})$ juntamente com a diminuição do número de onda

referente ao $\nu(\text{C}=\text{O})$ do ligante para 1374 cm^{-1} , sendo uma região característica de absorções do tipo $\nu(\text{C}-\text{O})$. Isso era esperado no espectro do complexo devido ao fato das moléculas do ligante se ligarem ao átomo de cobre(II) de maneira desprotonada e na forma do tautômero enol, como já observado na análise de difração de raios X, além de ocorrer um enfraquecimento na ligação $\text{C}=\text{O}$ quando o oxigênio do grupo carbonila doa densidade eletrônica ao átomo metálico.

As bandas referentes aos estiramentos $\nu(\text{C}=\text{N})$ e $\nu(\text{C}=\text{Npy})$ foram deslocadas para menores valores de número de onda, indicando que os átomos de nitrogênio doaram densidade eletrônica ao átomo de cobre(II) para formar as ligações coordenadas, ocasionando o enfraquecimento das ligações $\text{C}=\text{N}$. Os resultados obtidos nas análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho estão de acordo com os resultados obtidos para compostos semelhantes descritos na literatura.^{48,49}

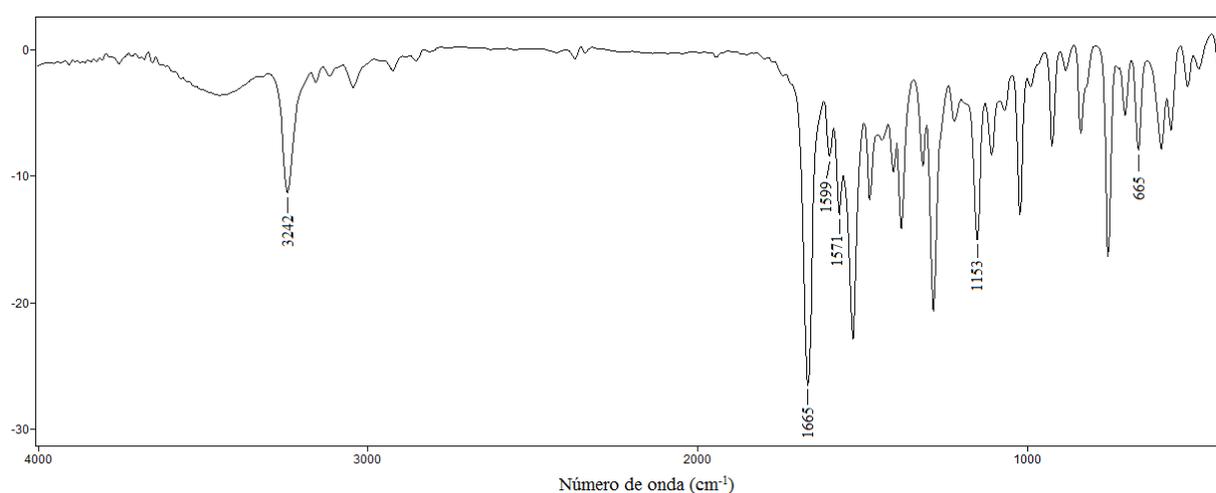


Figura 4.8. Espectro de FT-IR do ligante Hafih.

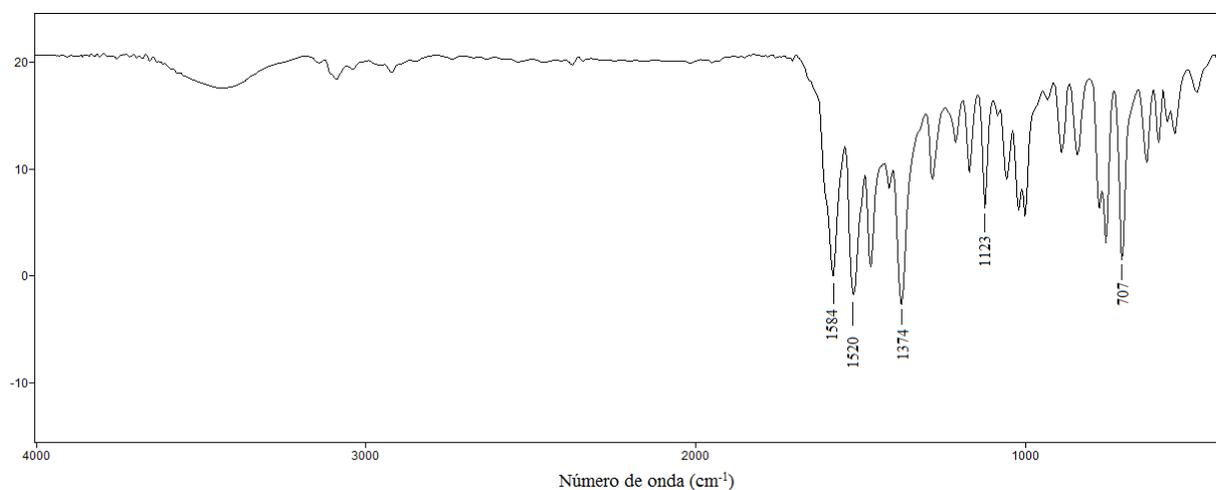


Figura 4.9. Espectro de FT-IR do complexo $[\text{Cu}(\text{afih})_2]_n$.

4.2. Compostos derivados da 2-acetilpiridina

A partir da reação de condensação entre a 2-acetilpiridina e a benzoil-hidrazida, obtêm-se o ligante 2-acetilpiridinabenzoil-hidrazona (Hapbh), o qual já teve sua estrutura cristalina e molecular descrita na literatura.³⁰ Os complexos $[\text{Cu}(\text{Hapbh})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{apbh})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, $[\text{Cu}_2(\text{apbh})_2(\text{dmf})(\mu\text{-SO}_4)]$ e $[\text{Cu}(\text{apbh})(\text{CH}_3\text{COO})]_2$ foram sintetizados a partir da reação de complexação entre o ligante Hapbh e diferentes sais de cobre(II). A Figura 4.10 apresenta o esquema das sínteses realizadas para a obtenção dos complexos.

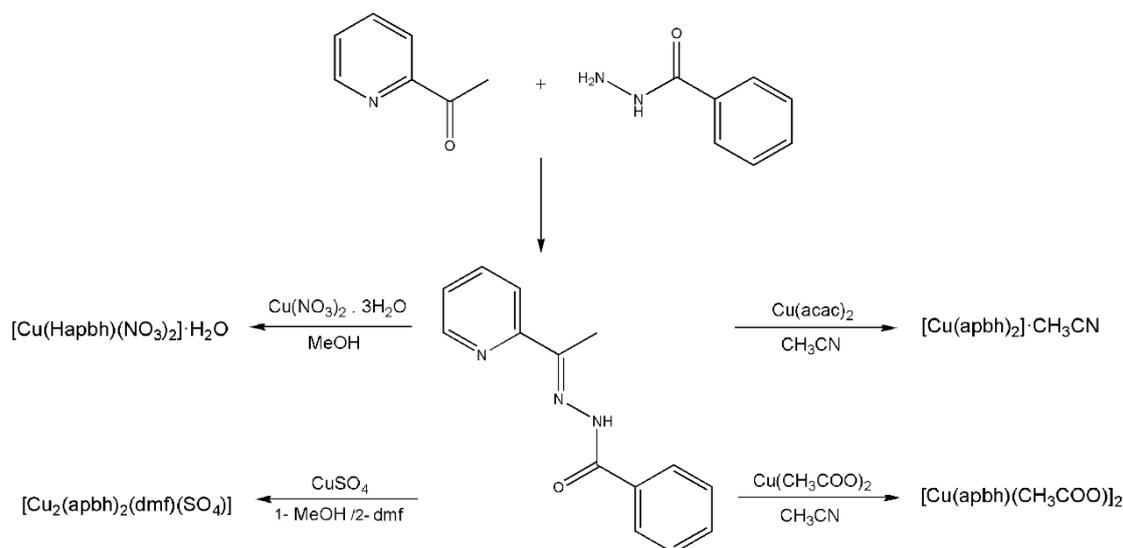


Figura 4.10. Esquema da síntese do ligante Hapbh e dos complexos $[\text{Cu}(\text{Hapbh})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{apbh})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, $[\text{Cu}_2(\text{apbh})_2(\text{dmf})(\mu\text{-SO}_4)]$ e $[\text{Cu}(\text{apbh})(\text{CH}_3\text{COO})]_2$.

4.2.1. Análise estrutural do complexo (2-acetilpiridinabenzoil-hidrazona)dinitrato-cobre(II) monohidratado – $[\text{Cu}(\text{Hapbh})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

O complexo $[\text{Cu}(\text{Hapbh})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ cristaliza no sistema cristalino monoclinico e grupo espacial $P2_1/c$, referência número 14 da *International Tables for Crystallography*⁴³ e simetria de Laue 2/m. A projeção ORTEP do complexo $[\text{Cu}(\text{Hapbh})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ encontra-se representada na Figura 4.11 com todos os átomos não hidrogenóides numerados.

A unidade assimétrica deste complexo é composta por um átomo de cobre(II) coordenado a uma molécula do ligante Hapbh, por meio do sistema quelato N–N–O, e a dois íons nitrato, e por uma molécula de água. O átomo de cobre apresenta carga 2+, enquanto o ligante hidrazona atua de maneira neutra e cada ligante nitrato contribui com carga 1-, proporcionando carga neutra para o complexo.

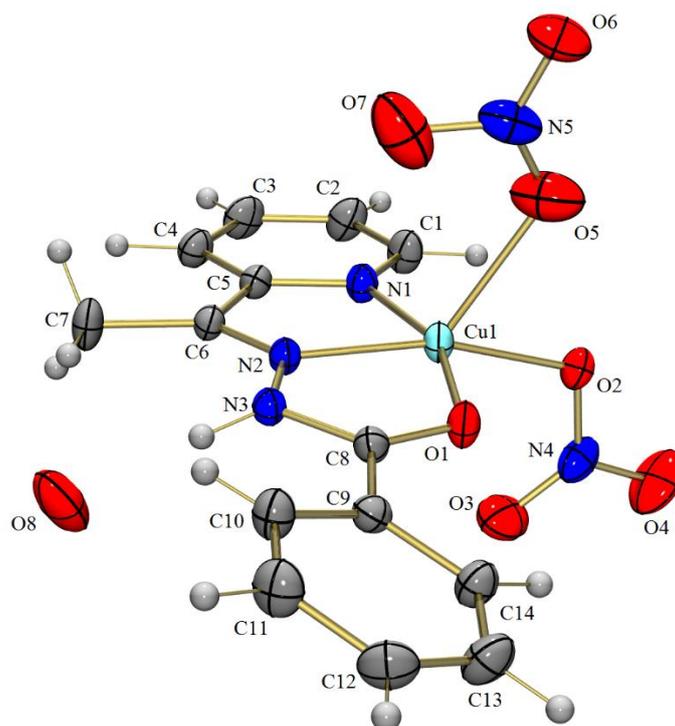


Figura 4.11. Projeção ORTEP da estrutura cristalina do complexo $[\text{Cu}(\text{Hapbh})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Elipsóides térmicas representadas a um nível de 30% de probabilidade.

O átomo metálico apresenta geometria pirâmide de base quadrada distorcida, com a base da pirâmide ocupada pelos átomos N1, N2, O1 e O2, com comprimentos de ligação iguais a 1,989(1) Å (Cu1–N1), 1,950(1) Å (Cu1–N2), 1,998(1) Å (Cu1–O1) e 1,963(1) Å (Cu1–O2), enquanto a posição axial é ocupada pelo átomo O5 com comprimento de ligação igual a 2,265(1) Å (Cu1–O5). Existe a presença de uma molécula de água nos interstícios da estrutura cristalina do complexo, atuando como solvente de cristalização. O parâmetro de Addison foi calculado utilizando os valores dos ângulos de ligação N1–Cu1–O1 (158,85°) e N2–Cu1–O2 (163,17°) e o valor encontrado para τ foi igual a 0,072, confirmando que o átomo de cobre(II) encontra-se numa geometria pirâmide de base quadrada distorcida. A Tabela 4.5 apresenta alguns comprimentos e ângulos de ligação do complexo $[\text{Cu}(\text{Hapbh})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

A distorção no poliedro de coordenação do centro metálico no complexo $[\text{Cu}(\text{Hapbh})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ é ocasionada pela rigidez apresentada na estrutura do ligante. Essa distorção é evidenciada pelos valores dos ângulos de ligação N1–Cu1–N2, N2–Cu1–O1, O1–Cu1–O2 e N2–Cu1–O2 da base da pirâmide que variam entre 79,16° e 100,34°, valores que se diferenciam do valor ideal de 90° esperado para ângulos *cis* da base de uma pirâmide de base quadrada.

Tabela 4.5. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados do complexo $[\text{Cu}(\text{apbh})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Os desvios encontram-se entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)				Ângulos de ligação (°)	
Cu1–N1	1,989(1)	C8–O1	1,252(1)	N1–Cu1–O1	158,85(3)
Cu1–N2	1,950(1)	N3–C8	1,360(1)	N2–Cu1–O2	163,17(4)
Cu1–O1	1,998(1)	C6–N2	1,282(1)	N1–Cu1–N2	80,26(4)
Cu1–O2	1,963(1)	N2–N3	1,365(1)	N2–Cu1–O1	79,16(3)
Cu1–O5	2,265(1)	C1–N1	1,337(1)	O1–Cu1–O2	100,34(3)
				N1–Cu1–O2	97,93(4)

A análise de difração de raios X indica que o ligante Hapbh se coordena ao átomo de cobre pelo isômero geométrico *E* em relação à ligação C6–N2 e tautômero cetônico, o qual é observado pelos valores dos comprimentos das ligações C8–O1 e N3–C8 que apresentam, respectivamente, maior caráter de ligação dupla e simples, e pela presença do átomo de hidrogênio ligado ao átomo de nitrogênio N3. Existe ligação hidrogênio intermolecular entre o átomo de hidrogênio N3–H(3a) e o átomo de oxigênio O8 da molécula de água presente no retículo cristalino do complexo $[\text{Cu}(\text{Hapbh})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, porém não é observada a formação de um arranjo supramolecular. A ligação hidrogênio N3–H(3a)⋯O8 possui comprimento igual a 1,971(11) Å e ângulo de 175,5(11)°.

No ano de 2012, Bikas et al. elucidaram a estrutura cristalina de um complexo de cobre(II) com o ligante 2-benzoilpiridina(4-hidroxifenil)hidrazona, em que a unidade assimétrica desse complexo é semelhante à do complexo $[\text{Cu}(\text{Hapbh})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, assim como os ângulos e comprimentos de ligação de ambos os complexos apresentam valores bastante próximos.⁵⁰

O composto $[\text{Cu}(\text{Hapbh})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ pertence ao sistema cristalino monoclinico e grupo espacial $P2_1/c$, com quatro unidades assimétricas em sua cela unitária, representada na Figura 4.12a de acordo com o plano cristalográfico *bc*. A Figura 4.12b mostra a representação gráfica da referência número 14 da *International Tables for Crystallography*,⁴³ evidenciando os operadores de simetria presentes na cela unitária do complexo, sendo eles centro de inversão, eixo helicoidal 2_1 ao longo do eixo cristalográfico *b* e um plano de deslizamento paralelo ao plano *ac*, na direção de *c*.

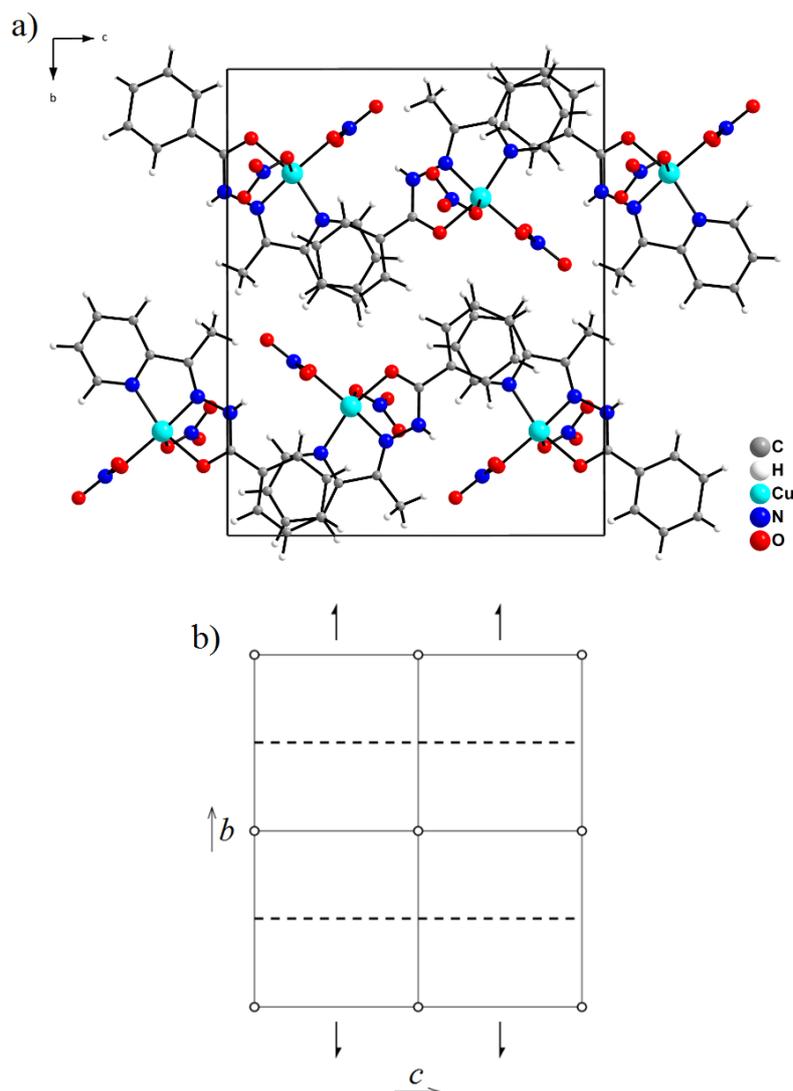


Figura 4.12. Cella unitária do complexo $[\text{Cu}(\text{Hapbh})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ao longo do plano cristalográfico bc (a) e diagrama retirado da *International Tables for Crystallography*⁴³ referente ao grupo espacial $P2_1/c$ (b). As moléculas de água foram omitidas por motivo de clareza.

Observa-se a presença de interações entre os grupos benzil e piridina do tipo $\pi \cdots \pi$ *stacking* na estrutura cristalina do complexo $[\text{Cu}(\text{Hapbh})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, com distância de 3,811 Å. Essa atração não covalente entre os anéis aromáticos proporciona uma organização em zigue-zague das moléculas do complexo em sua estrutura cristalina, podendo ser observada na Figura 4.10.

Um estudo estrutural, espectroscópico e teórico desse complexo foi efetuado, sendo observada uma concordância entre os resultados obtidos experimentalmente e os resultados obtidos através do estudo teórico utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT).⁵¹

4.2.2. Análise estrutural do complexo bis(2-acetilpiridinabenzoil-hidrazonato)cobre(II) – [Cu(apbh)₂] \cdot CH₃CN.

A análise de difração de raios X indica que o complexo [Cu(apbh)₂] \cdot CH₃CN cristaliza no sistema cristalino triclinico e grupo espacial $P\bar{1}$, referência número 2 da *International Tables for Crystallography*⁴³ e simetria de Laue $\bar{1}$. A Figura 4.13 representa a projeção ORTEP do complexo [Cu(apbh)₂] \cdot CH₃CN com a numeração dos átomos constituintes da estrutura, exceto os átomos de hidrogênio.

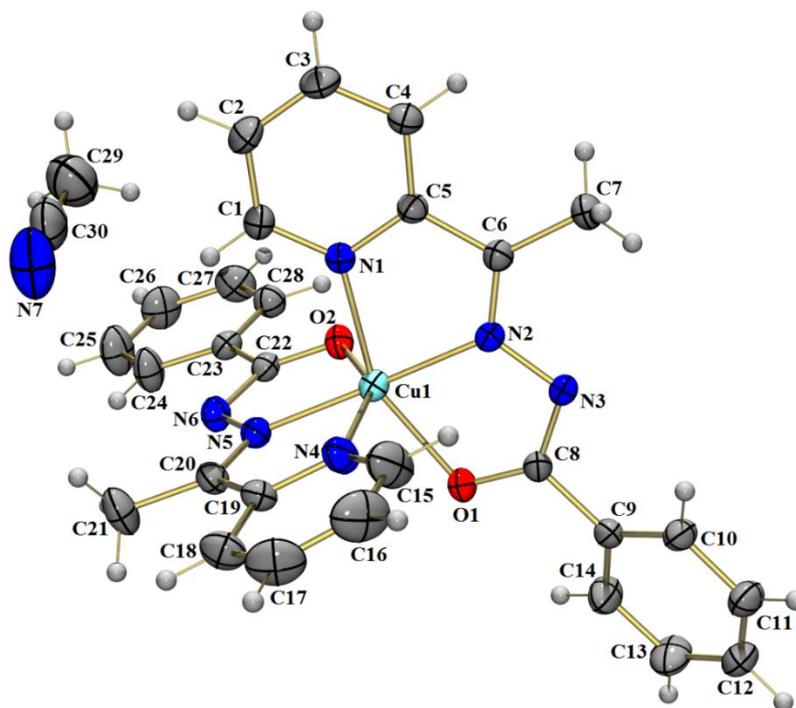


Figura 4.13. Projeção ORTEP da estrutura cristalina do complexo [Cu(apbh)₂] \cdot CH₃CN. Elipsóides térmicas representadas a um nível de 30% de probabilidade.

A unidade assimétrica do complexo [Cu(apbh)₂] \cdot CH₃CN é formada por um monômero em que o átomo de cobre(II) é hexacoordenado e apresenta geometria octaédrica distorcida, coordenado a duas moléculas desprotonadas do ligante Hapbh pelos três sítios de coordenação disponíveis. O átomo de cobre apresenta carga 2+, enquanto cada molécula do ligante hidrazona contribui com carga 1-, conferindo carga neutra para o complexo. Observe a presença de uma molécula de acetonitrila no retículo cristalino do complexo, atuando como solvente de cristalização.

Cada molécula do ligante Hapbh encontra-se coordenado ao centro metálico em posições meridionais, onde o plano basal do octaedro é ocupado pelos átomos N1, N2, O1 e N5, enquanto os átomos N4 e O2 ocupam as posições axiais. As ligações da base do octaedro

possuem comprimentos iguais a 1,956(1) Å, 1,974(1) Å, 2,129(1) Å e 2,133(1) Å e correspondem, respectivamente, às ligações Cu1–N2, Cu1–N5, Cu1–N1 e Cu1–O1. As ligações axiais Cu1–O2 (2,239(2) Å) e Cu1–N4 (2,231(2) Å) apresentam valores de comprimento de ligação maiores do que as ligações da base do octaedro, o que é explicado pelo efeito Jahn-Teller observado em complexos de íons metálicos com configuração eletrônica nd^9 . O efeito Jahn-Teller ocorre em complexos que possuem configuração eletrônica fundamental não-linear, com orbitais degenerados e preenchimento assimétrico dos orbitais, ocasionando uma distorção nas ligações com componentes no eixo z de modo a promover uma perda na degenerescência dos orbitais, diminuindo a energia do orbital dz^2 e adquirindo um estado de menor energia.² A Tabela 4.6 apresenta valores selecionados de ângulos e comprimentos de ligação do complexo $[\text{Cu}(\text{apbh})_2]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$.

Tabela 4.6. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados do complexo $[\text{Cu}(\text{apbh})_2]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$. Os desvios encontram-se entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Cu1–N1	2,129(1)	N4–Cu1–N5	76,20(6)
Cu1–N2	1,956(1)	N4–Cu1–O2	151,53(6)
Cu1–O1	2,133(1)	N5–Cu1–O2	75,42(5)
Cu1–N4	2,231(2)	N1–Cu1–N2	77,65(6)
Cu1–N5	1,974(1)	N2–Cu1–O1	76,57(5)
Cu1–O2	2,239(1)	N1–Cu1–O1	154,15(5)
C8–O1	1,260(2)	N1–Cu1–N4	94,44(6)
C22–O2	1,260(2)	N4–Cu1–N2	99,92(6)
C8–N3	1,340(2)	O1–Cu1–N4	91,82(6)
C22–N6	1,334(2)	N5–Cu1–N1	99,73(6)
C6–N2	1,293(2)	N2–Cu1–N5	175,23(6)
C20–N5	1,294(2)	N5–Cu1–O1	106,12(5)
N2–N3	1,377(2)	O2–Cu1–N1	88,09(5)
N5–N6	1,373(2)	O2–Cu1–O1	98,17(5)

A estrutura rígida do ligante Hapbh ocasiona a distorção observada no poliedro de coordenação do complexo $[\text{Cu}(\text{apbh})_2]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$, sendo a distorção evidenciada pelos ângulos de ligação trans N4–Cu1–O2, N1–Cu1–O1 e N2–Cu1–N5 que apresentam valores entre 151,53° 175,23° que são diferentes do valor ideal de 180° esperado para um octaedro perfeito,

semelhantermente aos valores encontrados no complexo $[\text{Cu}(\text{bpbh})_2]$ reportado por Mangalam et al.⁵²

Observa-se que as ligações C8–O1 e C22–O2 possuem maior caráter de ligação simples e as ligações C8–N3 e C22–N6 possuem um maior caráter de ligação dupla, se comparadas às ligações no ligante livre,³⁰ o que mostra que as moléculas do ligante hidrazona se ligam ao centro metálico a partir de seu tautômero enol. Outro fator que evidencia a coordenação do centro metálico ao tautômero enol do ligante é a ausência de átomos de hidrogênio ligados aos átomos de nitrogênio vizinhos às carbonilas.

No ano de 2016, Deng et al. sintetizaram e caracterizaram a estrutura cristalina e molecular do complexo $[\text{Cu}(\text{apbh})_2]$,⁵³ sendo que a estrutura cristalina desse complexo se diferencia da estrutura do complexo $[\text{Cu}(\text{apbh})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ pela ausência da molécula de acetonitrila atuando como solvente de cristalização, e pelo fato de cristalizar no sistema cristalino monoclinico e grupo espacial Cc . Os ângulos e comprimentos de ligação envolvendo o poliedro de coordenação em ambos os complexos possuem valores semelhantes entre si.

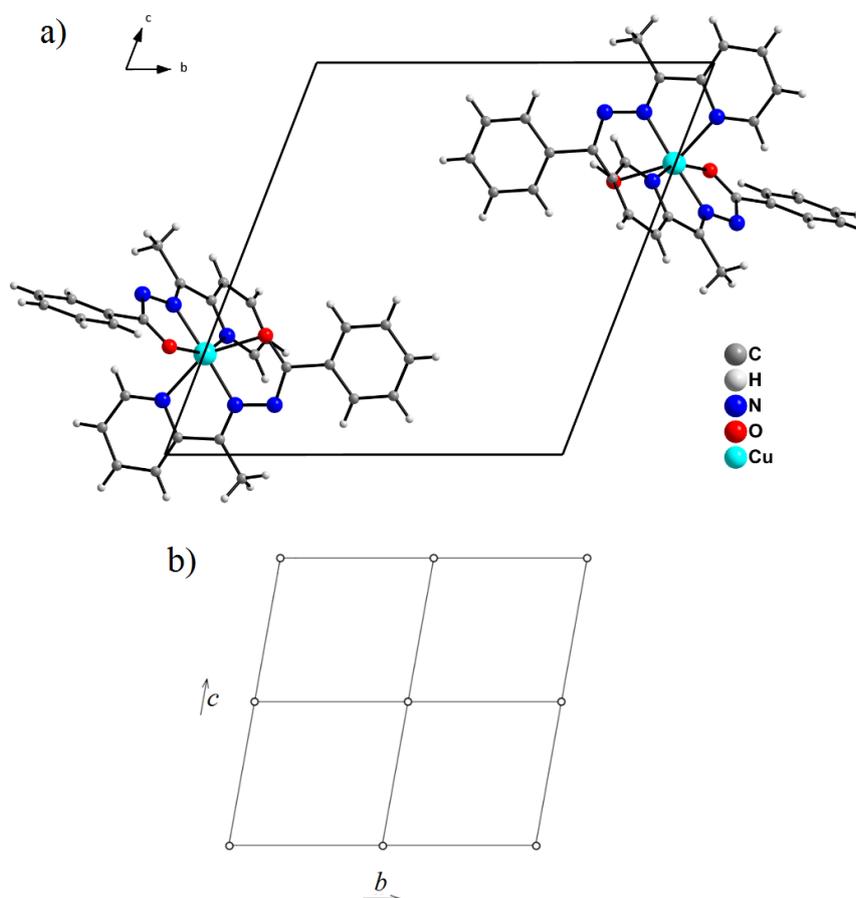


Figura 4.14. Cella unitária do complexo $[\text{Cu}(\text{apbh})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ao longo do eixo cristalográfico a (a) e diagrama extraído da *International Tables for Crystallography*⁴³ referente ao grupo espacial $P\bar{1}$ (b). As moléculas do solvente de cristalização foram omitidas por motivos de clareza.

A estrutura cristalina do complexo $[\text{Cu}(\text{apbh})_2]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ pertence ao sistema cristalino triclinico e grupo espacial $P\bar{1}$, apresentando duas unidades assimétricas em sua cela unitária. As Figuras 4.14a e 4.14b apresentam, respectivamente, a cela unitária do composto $[\text{Cu}(\text{apbh})_2]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ ao longo do eixo cristalográfico a e o diagrama referente ao grupo espacial $P\bar{1}$ extraído da *International Tables for Crystallography*⁴³ com a representação dos operadores de simetria presentes na cela. É possível observar que o único operador de simetria presente na cela unitária desse complexo é o centro de inversão.

4.2.3. Análise estrutural do complexo bis(2-acetilpiridinabenzoil-hidrazonato)dimetilforamamida(μ -sulfato)dicobre(II) – $[\text{Cu}_2(\text{apbh})_2(\text{dmf})(\mu\text{-SO}_4)]$.

A estrutura cristalina do complexo $[\text{Cu}_2(\text{apbh})_2(\text{dmf})(\mu\text{-SO}_4)]$ pertence ao sistema cristalino triclinico e grupo espacial $P\bar{1}$, referência número dois da *International Tables for Crystallography*⁴³ e simetria de Laue $\bar{1}$. A Figura 4.15 representa a projeção ORTEP da estrutura cristalina e molecular do complexo com a numeração dos átomos não hidrogenóides.

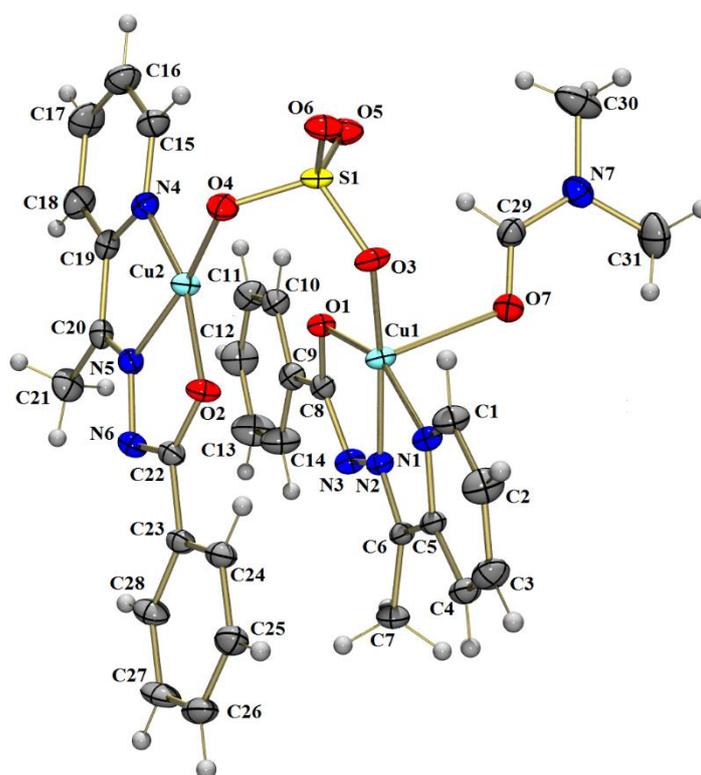


Figura 4.15. Projeção ORTEP da estrutura cristalina do complexo $[\text{Cu}_2(\text{apbh})_2(\text{dmf})(\mu\text{-SO}_4)]$. Elipsóides térmicas representadas a um nível de 30% de probabilidade.

A análise por difração de raios X revela a formação de um complexo binuclear, $[\text{Cu}_2(\text{apbh})_2(\text{dmf})(\mu\text{-SO}_4)]$, sendo que a estrutura desse complexo possui dois átomos de cobre(II) coordenados de maneiras diferentes, o que torna o complexo bastante interessante por não ser muito comum relatos deste tipo de complexo na literatura.

O átomo Cu1 apresenta número de coordenação igual a cinco, coordenando-se a uma molécula desprotonada do ligante Hapbh por meio dos três sítios de coordenação disponíveis (Npy–N–O), a um átomo de oxigênio do íon sulfato que atua como ligante em ponte e ao átomo de oxigênio da molécula de N,N-dimetilformamida. Esse centro metálico apresenta geometria pirâmide de base quadrada distorcida, com os átomos O1, N1, N2 e O3 formando a base da pirâmide com comprimentos de ligação iguais a 2,013(2) Å (Cu1–O1), 2,028(2) Å (Cu1–N1), 1,917(2) Å (Cu1–N2) e 1,905(2) Å (Cu1–O3), e com o átomo O7 na posição axial e comprimento de ligação igual a 2,417(2) Å (Cu1–O7). O parâmetro de Addison foi determinado utilizando os ângulos de ligação O1–Cu1–N1 e N2–Cu1–O3, iguais a 158,01(7)° e 170,50(7)° respectivamente, sendo obtido o valor de τ igual a 0,208, confirmando que o átomo Cu1 apresenta poliedro de coordenação pirâmide de base quadrada distorcida.

O centro metálico Cu2 é tetracoordenado e está inserido em um poliedro de coordenação quadrado planar distorcido. A molécula do ligante Hapbh se liga ao átomo central de maneira tridentada a partir do sistema quelato Npy–N–O e encontra-se desprotonado. O ligante em ponte sulfato completa o poliedro de coordenação, estando ligado ao átomo Cu2 por meio do átomo de oxigênio O4. Cada átomo de cobre apresenta carga 2+, enquanto cada molécula do ligante contribui com carga 1- e o ligante em ponte sulfato com carga 2-, conferindo assim uma estrutura neutra para o complexo $[\text{Cu}_2(\text{apbh})_2(\text{dmf})(\mu\text{-SO}_4)]$.

A distorção em ambos os poliedros de coordenação dos centros metálicos, assim como nos outros complexos apresentados, é ocasionada pela estrutura rígida do ligante, podendo ser verificada pelos ângulos de ligação N1–Cu1–O1, N2–Cu1–O3, N4–Cu2–O2 e N5–Cu2–O4 que possuem valores entre 158,01° e 170,50°, diferentes de 180° que é esperado para os ângulos trans nas bases das geometrias pirâmide de base quadrada e quadrado planar.

A Tabela 4.7 apresenta alguns comprimentos e ângulos de ligação selecionados do complexo $[\text{Cu}_2(\text{apbh})_2(\text{dmf})(\mu\text{-SO}_4)]$.

Tabela 4.7. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados do complexo $[\text{Cu}_2(\text{apbh})_2(\text{dmf})(\mu\text{-SO}_4)]$. Os desvios encontram-se entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Cu1–O1	2,013(2)	O3–Cu1–N2	170,50(7)
Cu1–N1	2,028(2)	O1–Cu1–N1	158,01(7)
Cu1–N2	1,917(2)	N2–Cu1–N1	79,80(7)
Cu1–O3	1,905(2)	O3–Cu1–O7	93,49(7)
Cu1–O7	2,417(2)	O1–Cu1–O7	86,41(6)
Cu2–O2	1,946(2)	O3–Cu1–O1	105,68(6)
Cu2–O4	1,897(2)	O3–Cu1–N1	93,62(7)
Cu2–N5	1,917(2)	N2–Cu1–O1	79,69(7)
Cu2–N4	1,992(2)	N2–Cu1–O7	94,67(7)
C8–O1	1,291(3)	N1–Cu1–O7	103,11(7)
C22–O2	1,294(2)	O4–Cu2–O2	96,67(7)
C6–N2	1,290(2)	O4–Cu2–N4	101,17(7)
C20–N5	1,283(3)	O2–Cu2–N4	161,16(7)
C8–N3	1,326(3)	O4–Cu2–N5	168,80(7)
C22–N6	1,326(3)	N5–Cu2–O2	80,26(7)
N2–N3	1,372(2)	N5–Cu2–N4	81,08(8)
N5–N6	1,378(3)		
O7–C29	1,223(3)		

As moléculas do ligante Hapbh se ligam aos átomos centrais pelo tautômero enol, o que pode ser observado pela ausência de átomos de hidrogênio ligados aos átomos N3 e N6, pelo aumento no comprimento das ligações C8–O1 e C22–O2 de 1,219(2) Å para 1,291(3) Å e 1,295(2) Å respectivamente, e pela diminuição das ligações C8–N3 e C22–N5 de 1,347(3) Å, observada no ligante livre, para 1,326(3) Å em ambas as ligações.³⁰

A análise de difração de raios X indica que não há interação entre os átomos de cobre, pois a distância Cu1–Cu2 é igual a 3,292 Å, sendo maior do que a soma dos raios de Van der Waals dos átomos de cobre (1,4 Å).⁵⁴

Vafazadeh et al. reportaram no ano de 2015 diferentes complexos de cobre(II) com o ligante Hapbh.⁵⁵ Um dos complexos binucleares descritos no trabalho possui estrutura semelhante à do complexo $[\text{Cu}_2(\text{apbh})_2(\text{dmf})(\mu\text{-SO}_4)]$, diferenciando somente pela presença de uma molécula de água atuando como ligante no lugar da molécula de

N,N-dimetilformamida. É possível observar a semelhança também nos comprimentos e ângulos de ligação que apresentam valores muito próximos nos dois complexos.

O complexo $[\text{Cu}_2(\text{apbh})_2(\text{dmf})(\mu\text{-SO}_4)]$ cristaliza no sistema cristalino triclinico e grupo espacial $P\bar{1}$, apresentando duas unidades assimétricas em sua cela unitária. As Figuras 4.16a e 4.16b representam, respectivamente, a cela unitária do complexo $[\text{Cu}_2(\text{apbh})_2(\text{dmf})(\mu\text{-SO}_4)]$ no plano bc e o diagrama extraído da *International Tables for Crystallography*⁴³ referente ao grupo espacial $P\bar{1}$ com a representação da simetria pontual presente na cela, sendo o centro de inversão o único operador de simetria existente na cela unitária.

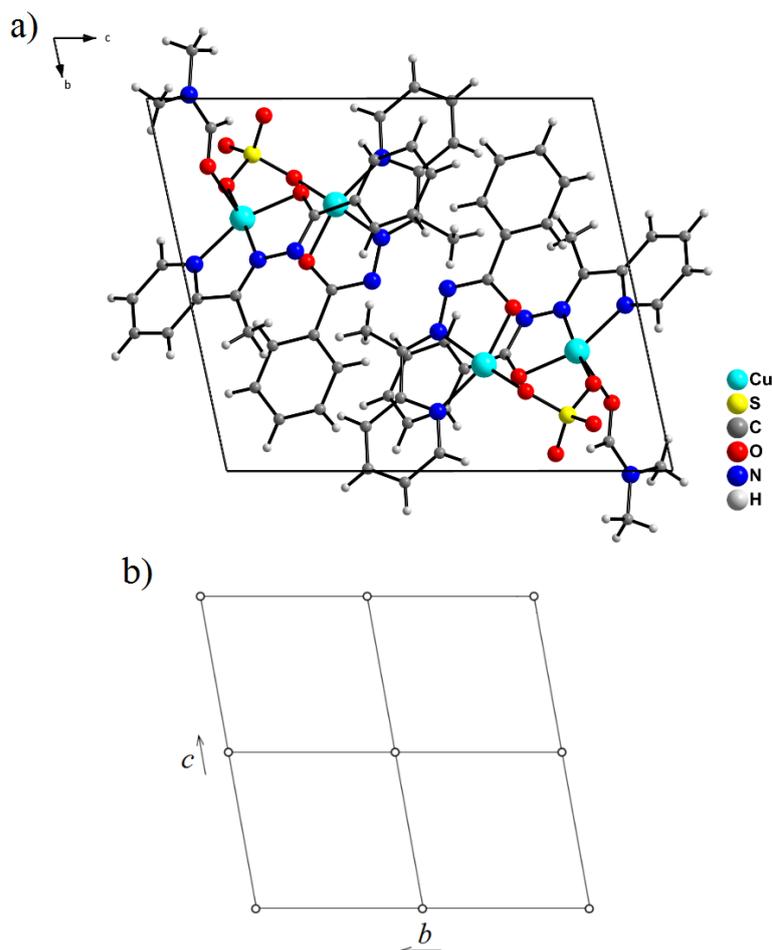


Figura 4.16. Cela unitária do composto $[\text{Cu}_2(\text{apbh})_2(\text{dmf})(\mu\text{-SO}_4)]$ ao longo do plano cristalográfico bc (a) e diagrama extraído da *International Tables for Crystallography*⁴³ referente ao grupo espacial $P\bar{1}$ (b).

4.2.4. Análise estrutural do complexo μ -diacetatobis[(2-acetilpiridinabenzoil-hidrazonato)cobre(II)] – $[\text{Cu}(\text{apbh})(\text{CH}_3\text{COO})]_2$.

A análise de difração de raios X indica que o composto $[\text{Cu}(\text{apbh})(\text{CH}_3\text{COO})]_2$ cristaliza no sistema cristalino monoclinico e grupo espacial $P2_1/c$, referência número 14 da *International Tables for Crystallography*⁴³ e simetria de Laue 2/m. A Figura 4.17 representa a projeção ORTEP do complexo $[\text{Cu}(\text{apbh})(\text{CH}_3\text{COO})]_2$ com a numeração dos átomos constituintes da estrutura, com exceção dos átomos de hidrogênio.

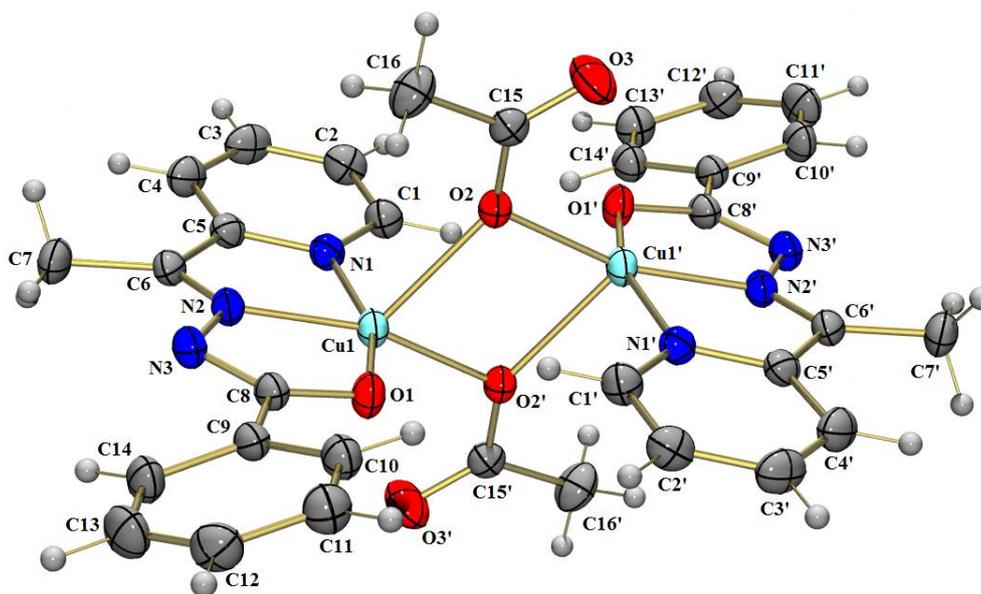


Figura 4.17. Projeção ORTEP da estrutura cristalina e molecular do complexo $[\text{Cu}(\text{apbh})(\text{CH}_3\text{COO})]_2$. Elipsóides térmicas representadas a um nível de 30% de probabilidade.

O complexo $[\text{Cu}(\text{apbh})(\text{CH}_3\text{COO})]_2$ possui uma estrutura dimérica constituída por duas unidades assimétricas, com uma delas geradas a partir do operador de simetria local centro de inversão. Cada átomo de cobre(II) encontra-se pentacoordenado, coordenando-se a uma molécula desprotonada do ligante Hapbh por meio dos três sítios de coordenação disponíveis (Npy–N–O) e a dois átomos de oxigênio de íons acetato que atuam como ligantes em ponte para a formação da estrutura binuclear. Devido à presença do operador de simetria centro de inversão, ambos os átomos de cobre(II) apresentarão as mesmas características. Cada átomo de cobre contribui com carga 2+ para o complexo, enquanto cada ligante acetato e Hapbh possuem carga 1-, conferindo assim carga neutra para o complexo.

O átomo Cu1 encontra-se inserido num poliedro de coordenação pirâmide de base quadrada distorcida, em que a base da pirâmide é formada pelos átomos N1, N2, O1 e O2', com comprimentos de ligação iguais a 2,015(3) Å (Cu1–N1), 1,934(2) Å (Cu1–N2), 1,965(2) Å (Cu1–O1) e 1,965(2) Å (Cu1–O2') e a posição axial é ocupada pelo átomo O2, com comprimento de ligação igual a 2,278(2) Å (Cu1–O2). A presença de um par de elétrons

no orbital d_{z^2} ocasiona uma repulsão eletrônica nas ligações com componentes no eixo z e por isso observa-se um maior tamanho no comprimento da ligação axial. A Tabela 4.8 apresenta comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o complexo $[\text{Cu}(\text{apbh})(\text{CH}_3\text{COO})]_2$.

Tabela 4.8. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados do complexo $[\text{Cu}(\text{apbh})(\text{CH}_3\text{COO})]_2$. Os desvios encontram-se entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)				Ângulos de ligação (°)	
Cu1–N1	2,015(3)	C8–O1	1,295(3)	O1–Cu1–N1	159,69(10)
Cu1–N2	1,934(2)	N3–C8	1,323(4)	N2–Cu1–O2'	163,51(9)
Cu1–O1	1,965(2)	C6–N2	1,281(4)	N1–Cu1–N2	80,19(10)
Cu1–O2	2,278(2)	N2–N3	1,379(3)	N2–Cu1–O1	79,58(9)
Cu1–O2'	1,959(2)	C1–N1	1,339(4)	O1–Cu1–O2'	100,91(9)
				O1–Cu1–O2	94,57(9)

A distância Cu1–Cu1' é igual a 3,332 Å, sendo um valor maior do que a soma dos raios de Van der Waals dos átomos de cobre e, com isso, supõe-se que não existe interação cobre-cobre no complexo.

Observa-se que após a coordenação do ligante hidrazona ao centro metálico ocorre um aumento no comprimento da ligação C8–O1 e uma diminuição no comprimento da ligação C8–N3 se comparados com a estrutura do ligante livre,³⁰ o que indica a coordenação do átomo de cobre(II) ao tautômero enol do ligante Hapbh.

No ano de 2013, Patel et al. reportaram a estrutura cristalina de dois complexos de cobre(II) com o ligante 2-benzoilpiridinabenzoil-hidrazona (Hbpbh),³⁰ sendo um deles derivado do sal acetato de cobre(II) e apresenta estrutura bem semelhante à do complexo $[\text{Cu}(\text{apbh})(\text{CH}_3\text{COO})]_2$. É possível observar, comparando os dados estruturais dos dois complexos, que os comprimentos das ligações que formam o poliedro de coordenação para os átomos de cobre apresentam valores muito similares.

A estrutura cristalina e molecular do composto $[\text{Cu}(\text{apbh})(\text{CH}_3\text{COO})]_2$ pertence ao sistema cristalino monoclinico e grupo espacial $P2_1/c$. A cela unitária do complexo $[\text{Cu}(\text{apbh})(\text{CH}_3\text{COO})]_2$ e a representação gráfica referente ao grupo espacial $P2_1/c$ extraída da *International Tables for Crystallography*⁴³ encontram-se representadas, respectivamente, nas Figuras 4.18a e 4.18b. Observa-se que a cela unitária é composta pelos operadores de

simetria centro de inversão, plano de deslizamento paralelo ao eixo cristalográfico ac com deslocamento na direção de c e eixo helicoidal 2_1 paralelo ao eixo b .

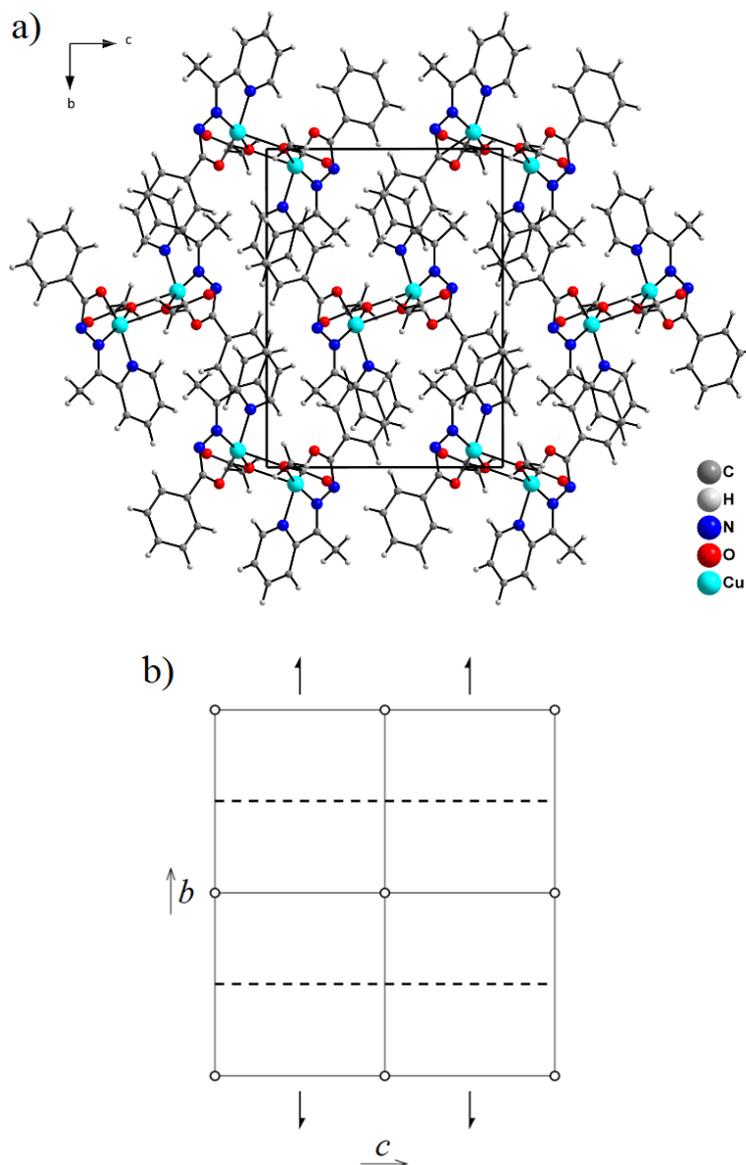


Figura 4.18. Cella unitária do complexo $[\text{Cu}(\text{apbh})(\text{CH}_3\text{COO})]_2$ ao longo do plano cristalográfico bc (a) e diagrama extraído da *International Tables for Crystallography*⁴³ referente ao grupo espacial $P2_1/c$ (b).

4.2.5. Análise de espectroscopia vibracional na região do infravermelho para os compostos Hapbh, $[\text{Cu}(\text{Hapbh})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{apbh})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, $[\text{Cu}_2(\text{apbh})_2(\text{dmf})(\mu\text{-SO}_4)]$ e $[\text{Cu}(\text{apbh})(\text{CH}_3\text{COO})]_2$.

Os espectros vibracionais na região do infravermelho médio ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) do ligante Hapbh e dos complexos $[\text{Cu}(\text{Hapbh})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{apbh})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, $[\text{Cu}_2(\text{apbh})_2(\text{dmf})(\mu\text{-SO}_4)]$ e $[\text{Cu}(\text{apbh})(\text{CH}_3\text{COO})]_2$ foram obtidos de modo a comparar as vibrações observadas no espectro do ligante livre com as observadas nos espectros dos

complexos e assim confirmar a coordenação do átomo de cobre(II) à molécula do ligante nos complexos. Os espectros de FT-IR dos compostos derivados da 2-acetilpiridina encontram-se nas Figuras 4.19 a 4.23.

Os valores em número de onda das bandas referentes aos principais modos normais de vibração presentes no ligante Hapbh e em seus complexos de cobre(II) encontram-se listados na Tabela 4.9. Os modos vibracionais envolvendo o átomo de cobre não foram listados, visto que geralmente são observados abaixo de 400 cm^{-1} , o que está fora da faixa espectral utilizada no equipamento para a obtenção dos espectros vibracionais.

Tabela 4.9. Frequências de estiramento e deformação angular (cm^{-1}) dos modos normais de vibração selecionados para os compostos derivados da 2-acetilpiridina.

	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C=N}_{\text{py}})$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{N-N})$	$\delta(\text{py})$
Hapbh	3176	1659	1616	1578	—	1137	695
[Cu(Hapbh)(NO₃)₂·H₂O]	3096	—	1601	1562	—	1180	713
[Cu(apbh)₂·CH₃CN]	—	—	1587	1560	1356	1153	710
[Cu₂(apbh)₂(dmf)(μ-SO₄)]	—	1641	1599	1566	1372	1120	713
[Cu(apbh)(CH₃COO)]₂	—	1629	1599	1566	1380	1156	713

O espectro do ligante livre apresenta bandas características em 3176, 1656, 1616 e 1578 cm^{-1} , sendo referentes aos estiramentos das ligações N-H, C=O, C=N e C=Npy respectivamente, além da banda em 695 cm^{-1} característica da deformação no plano do grupo piridina (δ_{py}), conforme já foi relatado na literatura.³⁰

No espectro do complexo [Cu(Hapbh)(NO₃)₂·H₂O], observa-se que ocorreu o desaparecimento da banda referente ao $\nu(\text{C=O})$, o deslocamento das bandas de $\nu\text{C=N}$ e $\nu(\text{C=N}_{\text{py}})$ para menores valores de número de onda (1601 e 1562 cm^{-1} respectivamente) e um aumento no número de onda da deformação no plano da piridina para 712 cm^{-1} . Essas observações juntamente com a presença da banda de $\nu(\text{N-H})$ em 3096 cm^{-1} indicam que o átomo de cobre(II) se coordena ao tautômero cetônico do ligante Hapbh por meio do sistema quelato Npy-N-O. Observa-se também uma banda intensa em 1380 cm^{-1} , correspondendo ao estiramento das ligações do grupo nitrato.⁴⁷ A análise experimental de espectroscopia

vibracional do complexo $[\text{Cu}(\text{Hapbh})(\text{NO}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ mostrou estar coerente com os resultados obtidos no estudo espectroscópico teórico.⁵¹

Os espectros dos complexos $[\text{Cu}(\text{apbh})_2]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$, $[\text{Cu}_2(\text{apbh})_2(\text{dmf})(\mu\text{-SO}_4)]$ e $[\text{Cu}(\text{apbh})(\text{CH}_3\text{COO})]_2$ apresentam banda intensa na faixa de $1380\text{-}1356\text{ cm}^{-1}$ característica de $\nu(\text{C-O})$, indicando que houve coordenação do átomo de cobre(II) ao ligante hidrazona pelo tautômero enol, fato evidenciado também pela ausência de bandas referentes ao $\nu(\text{N-H})$. As bandas de $\nu(\text{C=N})$ azometínico e $\nu(\text{C=Npy})$ apresentaram deslocamento para menores números de onda, nas faixas de $1600\text{-}1587\text{ cm}^{-1}$ e $1570\text{-}1560\text{ cm}^{-1}$ respectivamente, mostrando que o átomo de cobre(II) se coordena também aos átomos de nitrogênio dos grupos azometina e piridina nos três complexos. A deformação no plano do anel piridina é deslocada para maiores números de onda na faixa de $715\text{-}705\text{ cm}^{-1}$, sendo outro indicativo da coordenação pelo átomo de nitrogênio do grupo piridina.

É possível observar uma banda em 1641 cm^{-1} no espectro do complexo $[\text{Cu}_2(\text{apbh})_2(\text{dmf})(\mu\text{-SO}_4)]$ e em 1629 cm^{-1} no espectro do complexo $[\text{Cu}(\text{apbh})(\text{CH}_3\text{COO})]_2$, sendo correspondentes ao $\nu(\text{C=O})$ dos grupos N,N-dimetilformamida e acetato respectivamente, presentes nas estruturas destes complexos. Não é observada banda referente ao $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ no espectro do complexo $[\text{Cu}(\text{apbh})_2]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ pois ocorreu perda de acetonitrila pelos cristais do complexo. O espectro do complexo $[\text{Cu}_2(\text{apbh})_2(\text{dmf})(\mu\text{-SO}_4)]$ apresenta também bandas em aproximadamente 650 , 998 e 1065 cm^{-1} , indicando a presença do íon sulfato atuando como ligante em ponte bidentado.

Os resultados obtidos nas análises de espectroscopia na região do infravermelho dos complexos são semelhantes aos resultados reportados na literatura para complexos de cobre(II) com ligantes hidrazonas.^{29,30,55}

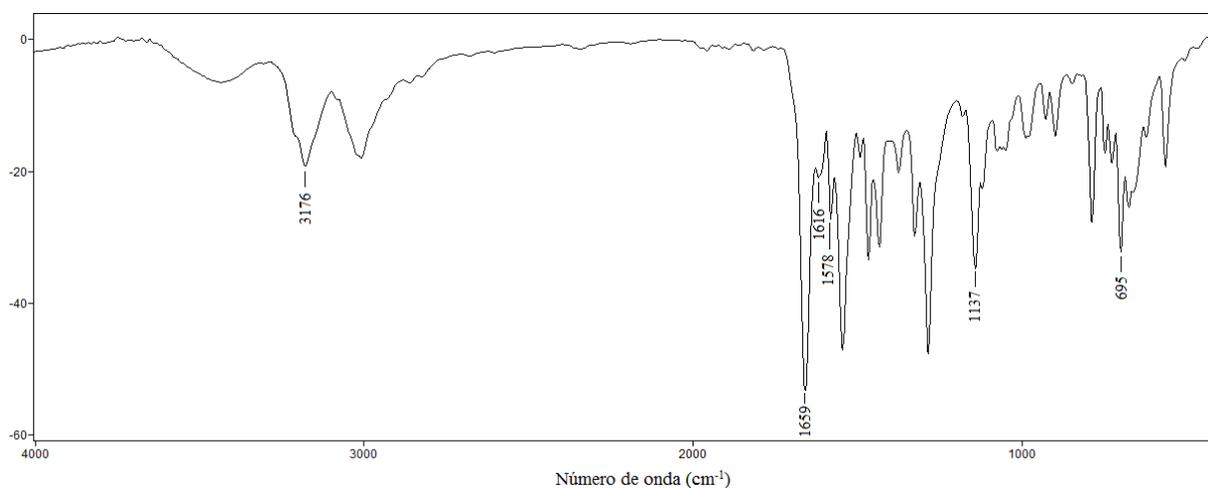


Figura 4.19. Espectro de FT-IR do ligante Hapbh

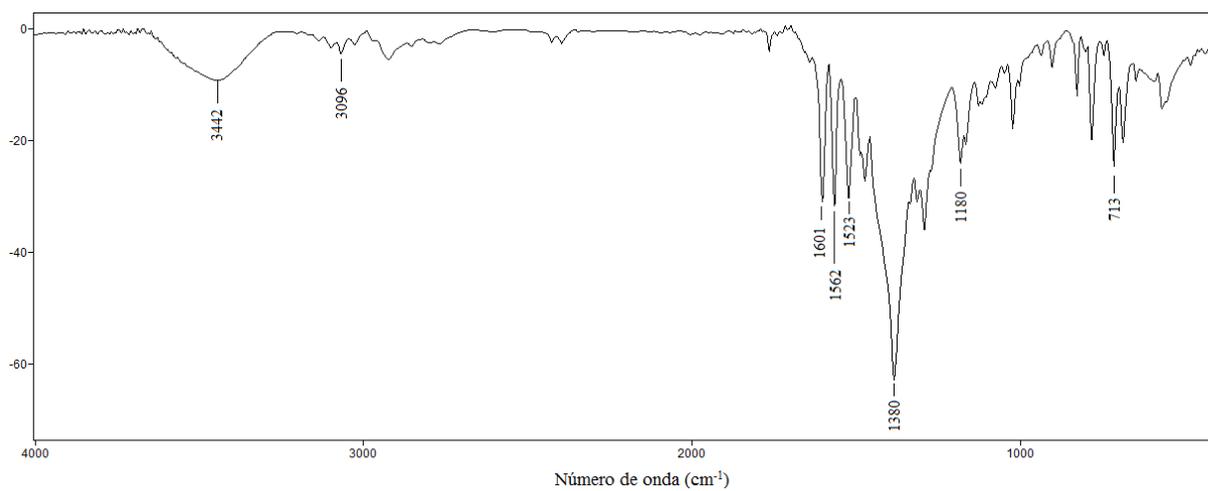


Figura 4.20. Espectro de FT-IR do complexo $[\text{Cu}(\text{Hapbh})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

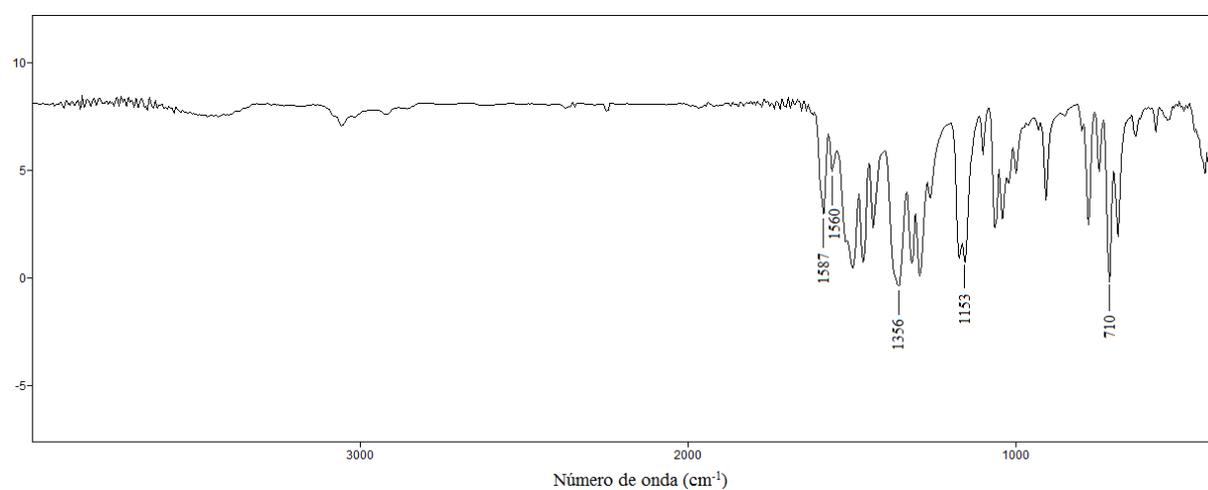


Figura 4.21. Espectro de FT-IR do complexo $[\text{Cu}(\text{apbh})_2]$.

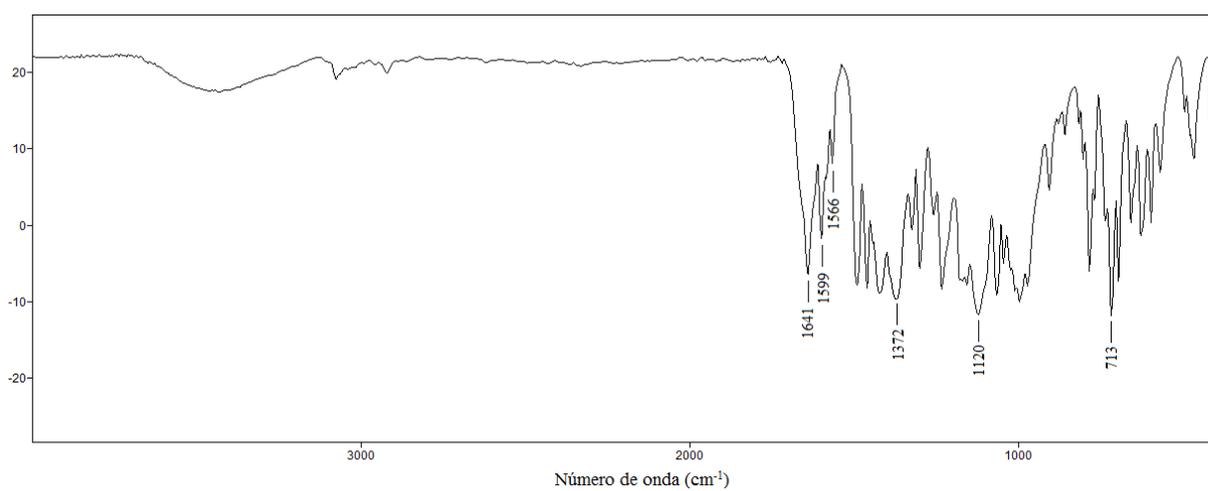


Figura 4.22. Espectro de FT-IR do complexo $[\text{Cu}_2(\text{apbh})_2(\text{dmf})(\mu\text{-SO}_4)]$.

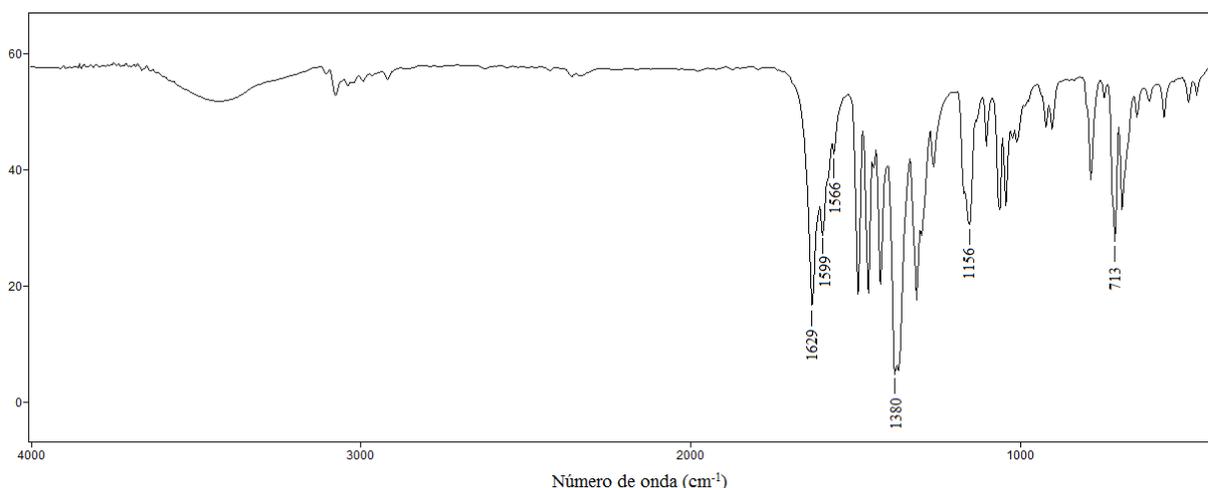


Figura 4.23. Espectro de FT-IR do complexo $[\text{Cu}(\text{apbh})(\text{CH}_3\text{COO})]_2$.

4.3. Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta visível.

Os espectros de absorção molecular na região do ultravioleta-visível, ou espectros eletrônicos, dos ligantes Hapbh e Hafih e de seus complexos foram determinados utilizando soluções de aproximadamente $2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ dos compostos em três diferentes solventes, sendo eles metanol, acetonitrila e N,N-dimetilformamida. O objetivo de estudar os espectros eletrônicos foi verificar possíveis transições eletrônicas presentes nos compostos caracterizados e avaliar o efeito do solvente sobre as bandas de absorção. Os resultados obtidos na análise de espectroscopia eletrônica encontram-se listados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10. Resultados obtidos na análise de espectroscopia eletrônica dos ligantes Hapbh e Hafih e seus respectivos complexos.

Compostos	Transição $\pi \rightarrow \pi^*$ ^a			Transição TCLM ^a		
	dmf ^b	MeCN	MeOH	dmf	MeCN	MeOH
Hapbh	301(4,49)	294(4,68)	298(4,76)	—	—	—
Hafih	310(4,25)	305(4,50)	275(4,56)	—	—	—
$[\text{Cu}(\text{afih})_2]_n$	—	270(4,15)	269(4,27)	352(4,66)	345(4,21)	349(4,12)
$[\text{Cu}(\text{Hapbh})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	—	261(4,46)	260(4,45)	385(4,47)	381(4,46)	375(4,47)
$[\text{Cu}(\text{apbh})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	—	257(4,58)	251(4,55)	381(4,82)	380(4,74)	365(4,70)
$[\text{Cu}_2(\text{apbh})_2(\text{dmf})(\mu\text{-SO}_4)]$	—	260(4,95)	261(4,75)	384(4,69)	382(4,93)	381(4,76)
$[\text{Cu}(\text{apbh})(\text{CH}_3\text{COO})]_2$	—	259(4,67)	260(4,86)	385(4,89)	382(4,78)	381(4,86)

a – Valores dados em nm; log ϵ em parênteses

b – Valores de comprimento de onda e log ϵ dos complexos não foram avaliados devido à faixa de absorção do solvente.

As Figuras 4.24a e 4.24b apresentam os espectros de absorção do ligante Hafih e do complexo $[\text{Cu}(\text{afih})_2]_n$ respectivamente, na faixa de 240–600 nm, obtidos em todo o espectro ultravioleta-visível.

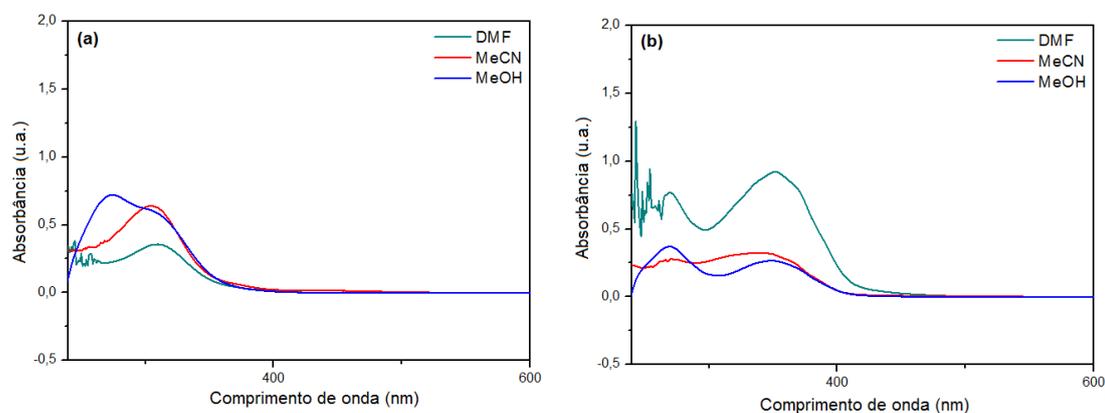


Figura 4.24. Espectros eletrônicos dos compostos Hafih (a) e $[\text{Cu}(\text{afih})_2]_n$ (b).

Observa-se que os espectros do ligante apresentam uma banda na faixa de 275-310 nm e, de acordo com os valores de $\log \epsilon$, essas bandas são referentes à transição $\pi \rightarrow \pi^*$. Nos espectros do complexo $[\text{Cu}(\text{afih})_2]_n$ observa-se que as bandas da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ são deslocadas para menores valores de comprimento de onda, o que confirma a complexação do átomo de cobre(II) ao ligante Hafih. Outra observação que confirma a formação do complexo é o aparecimento da banda de transferência de carga ligante-metal (TCLM) na faixa de 345-352 nm. Eram esperados maiores valores de $\log \epsilon$ para as absorções presentes nos espectros do complexo $[\text{Cu}(\text{afih})_2]_n$ em acetonitrila e metanol, porém o complexo demonstrou ser pouco solúvel nesses solventes e por isso as bandas de absorção apresentaram menor intensidade.

Os espectros de absorção molecular do ligante Hapbh e dos complexos $[\text{Cu}(\text{Hapbh})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{apbh})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, $[\text{Cu}_2(\text{apbh})_2(\text{dmf})(\mu\text{-SO}_4)]$ e $[\text{Cu}(\text{apbh})(\text{CH}_3\text{COO})]_2$ encontram-se representados nas Figuras de 4.25a a 4.25e, na região de 260-600 nm e, assim como os espectros dos compostos Hafih e $[\text{Cu}(\text{afih})_2]_n$, foram obtidos em toda a região espectral do ultravioleta-visível.

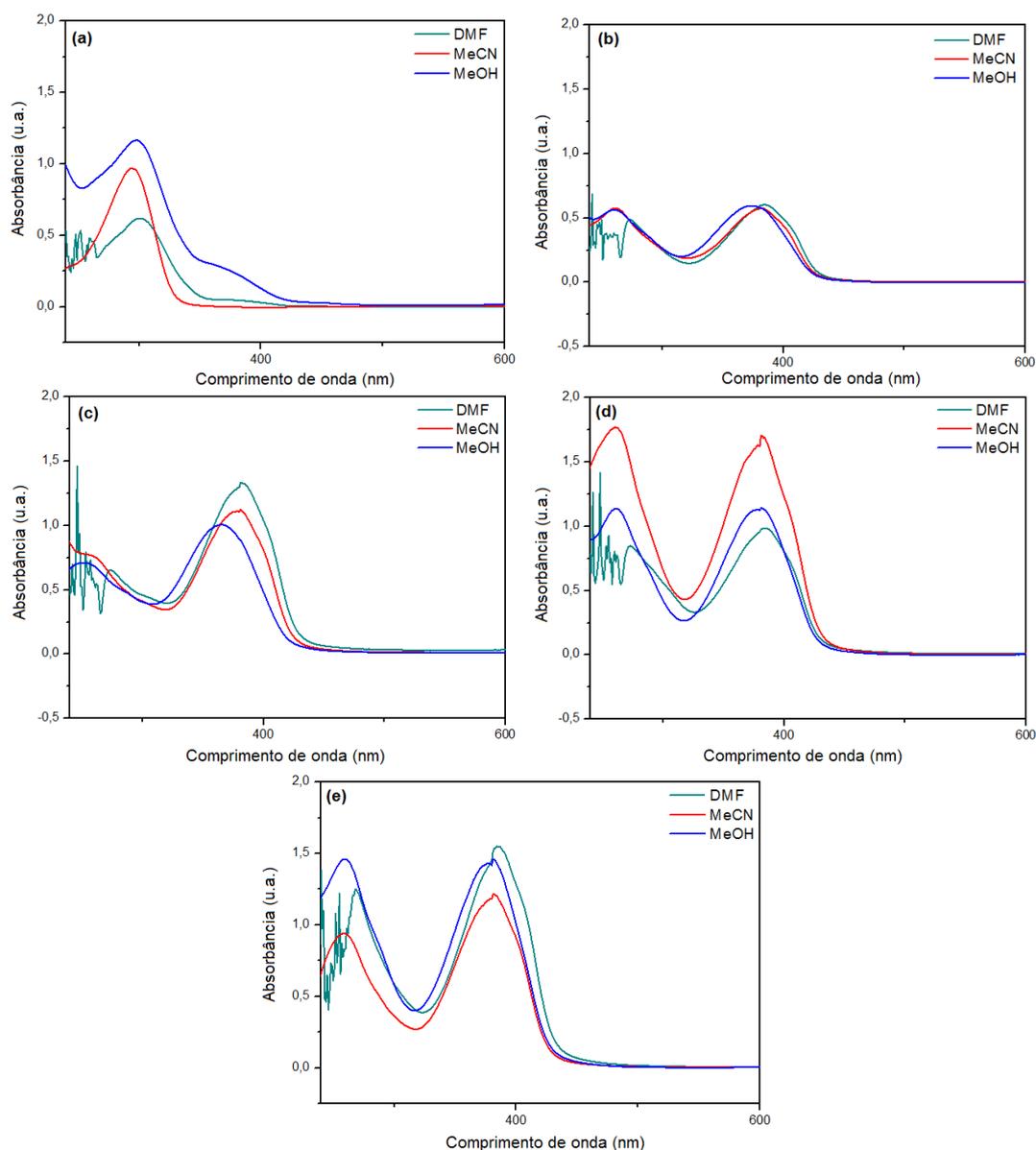


Figura 4.25. Espectros eletrônicos do ligante Hapbh (a) e dos complexos $[\text{Cu}(\text{Hapbh})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (b), $[\text{Cu}(\text{apbh})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (c), $[\text{Cu}_2(\text{apbh})_2(\text{dmf})(\mu\text{-SO}_4)]$ (d) e $[\text{Cu}(\text{apbh})(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ (e).

Os espectros do ligante possuem uma banda na faixa de 294–301 nm com valores de $\log \epsilon$ entre 4,49 e 4,76, o que indica que essas bandas correspondem à transição do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$. O deslocamento das bandas referentes a esta transição para menores comprimentos de onda (entre 250–270 nm) nos espectros dos complexos derivados do ligante Hapbh confirmam a coordenação do cobre(II) à molécula do ligante Hapbh em cada complexo. Observa-se também o surgimento de bandas do tipo TCLM nos espectros dos complexos na região de 345–385 nm, o que também indica a formação dos compostos de coordenação. Os resultados obtidos estão de acordo com o que é reportado na literatura para complexos de cobre(II) similares.^{29,36,55}

Transições do tipo d-d ocorrem na região do visível, explicando as colorações observadas nos complexos de cobre(II) com ligantes hidrazonas sintetizados. Essas transições são proibidas por Laporte, pois envolvem transições entre estados com mesma simetria. Distorções nos poliedros de coordenação, como observado nos complexos caracterizados, diminuem a simetria dos orbitais d e por isso possibilitam a ocorrência de transições d-d, com bandas de absorção de baixos valores de absortividade molar e com um perfil alargado.²

Devido à baixa concentração em que foram obtidos os espectros apresentados anteriormente, não foi possível observar bandas de absorção referentes às transições d-d e, por essa razão, foram obtidos espectros eletrônicos dos complexos utilizando soluções de concentração 1×10^{-3} mol.L⁻¹ em N,N-dimetilformamida. A Tabela 4.11 e a Figura 4.26 apresentam, respectivamente, os valores de comprimento de onda e de log ϵ obtidos para as transições d-d observados nos espectros dos complexos e os espectros obtidos.

As bandas de absorção referentes à transição d-d nos complexos são observadas na faixa entre 665 e 730 nm e com valores de log ϵ variando entre 1,80 e 2,45, resultados condizentes com o esperado para complexos semelhantes.^{32,35,52}

Tabela 4.11. Resultados obtidos nas análises dos espectros dos complexos de cobre(II) na região do visível com concentração de 1×10^{-3} mol.L⁻¹.

	λ transição d-d (nm)	log ϵ
[Cu(afih) ₂] _n	666	1,97
[Cu(Hapbh)(NO ₃) ₂].H ₂ O	672	2,04
[Cu(apbh) ₂].CH ₃ CN	729	1,82
[Cu ₂ (apbh) ₂ (dmf)(μ -SO ₄)]	683	2,42
[Cu(apbh)(CH ₃ COO)] ₂	717	2,25

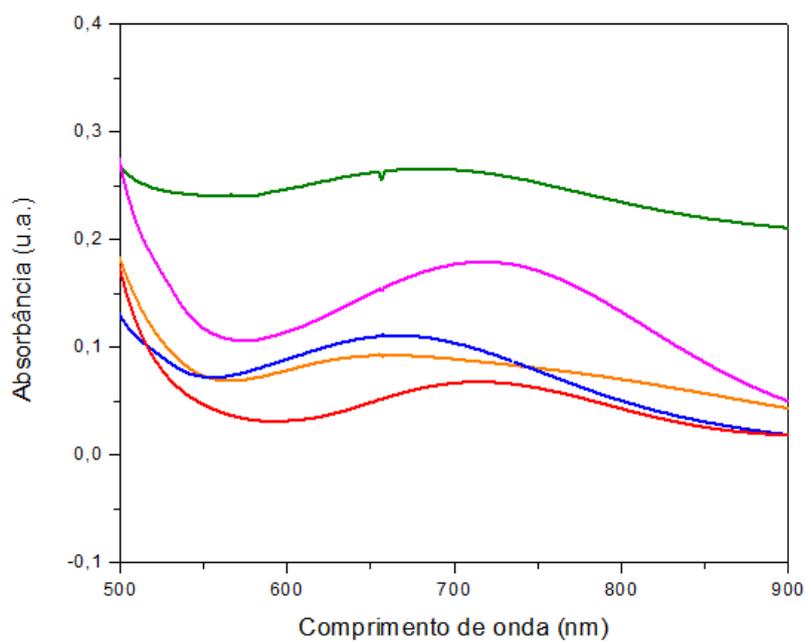


Figura 4.26. Espectros eletrônicos dos complexos [Cu(afih)₂]_n (laranja), [Cu(Hapbh)(NO₃)₂·H₂O (azul), [Cu(apbh)₂·CH₃CN (vermelho), [Cu₂(apbh)₂(dmf)(μ-SO₄)] (verde) e [Cu(apbh)(CH₃COO)]₂ (rosa) (soluções com concentração de 1×10^{-3} mol.L⁻¹, preparadas em dmf).

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A partir dos objetivos propostos e os resultados obtidos durante a execução do presente trabalho sobre a síntese, avaliação estrutural e espectroscópica de complexos de cobre(II) com hidrazonas, pôde-se concluir que:

I – Foram elucidadas as estruturas cristalinas inéditas de seis novos compostos derivados das hidrazonas, sendo uma de um dos agentes complexantes e cinco de complexos de cobre(II);

II – Os compostos de coordenação sintetizados mostram a versatilidade do átomo de cobre(II) em formar complexos com diferentes números de coordenação e diferentes arquiteturas;

III – O agente complexante 2-acetilfuranoisonicotinohidrazona teve sua estrutura cristalina elucidada, sendo observada a formação de um arranjo supramolecular a partir de ligações hidrogênio intermoleculares;

IV – Devido a posição do átomo de nitrogênio no anel piridínico do agente complexante Hafih, foi possível a obtenção do complexo $[Cu(\text{afih})_2]_n$, sendo que a estrutura desse complexo se mostra bastante interessante por formar um arranjo unidimensional a partir de uma cadeia polimérica;

V – As estruturas rígidas apresentadas pelos agentes complexantes utilizados ocasionaram distorções nos poliedros de coordenação nos complexos de cobre(II) sintetizados, que foram verificados pelos valores de ângulos e comprimentos de ligação obtidos nas análises por difração de raios X de monocristal;

VI – O método empregado na elucidação estrutural dos compostos obtidos mostrou bastante eficácia e boa resolução, visto que os índices de discordância encontrados na determinação das estruturas possuem valores entre 0,0141 e 0,0463, o que são considerados valores muito bons para a determinação de estruturas cristalinas;

VII – As análises de espectroscopia realizadas na caracterização dos compostos obtidos confirmam os resultados obtidos nas análises de difração de raios X;

VIII – Os resultados estruturais e espectroscópicos obtidos experimentalmente para o complexo $[\text{Cu}(\text{Hapbh})(\text{NO}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ mostraram estar de acordo com o estudo teórico realizado utilizando a teoria do funcional da densidade, e que já se encontram reportados na literatura (conforme artigo no Apêndice II).

O presente trabalho possibilitou um maior conhecimento sobre a química de coordenação do íon cobre(II), assim como os possíveis modos de coordenação de ligantes hidrazona, sendo o método de difração de raios X de monocristal um meio essencial para a determinação das estruturas apresentadas nesta dissertação.

Como perspectivas, pretende-se aperfeiçoar os estudos aqui apresentados, sintetizando novos agentes complexantes da classe das hidrazonas e complexos metálicos inéditos derivados dos íons metálicos cobre(II) e zinco(II) e os caracterizando a partir do método de difração de raios X de monocristal e métodos espectroscópicos, tais como, FT-IR, espectroscopia eletrônica, ressonância magnética nuclear e ressonância paramagnética eletrônica. Pretende-se também avaliar o perfil farmacológico das hidrazonas e seus respectivos complexos metálicos, executando estudos de citotoxicidade frente a linhagens de células tumorais e de atividade antibacteriana.

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

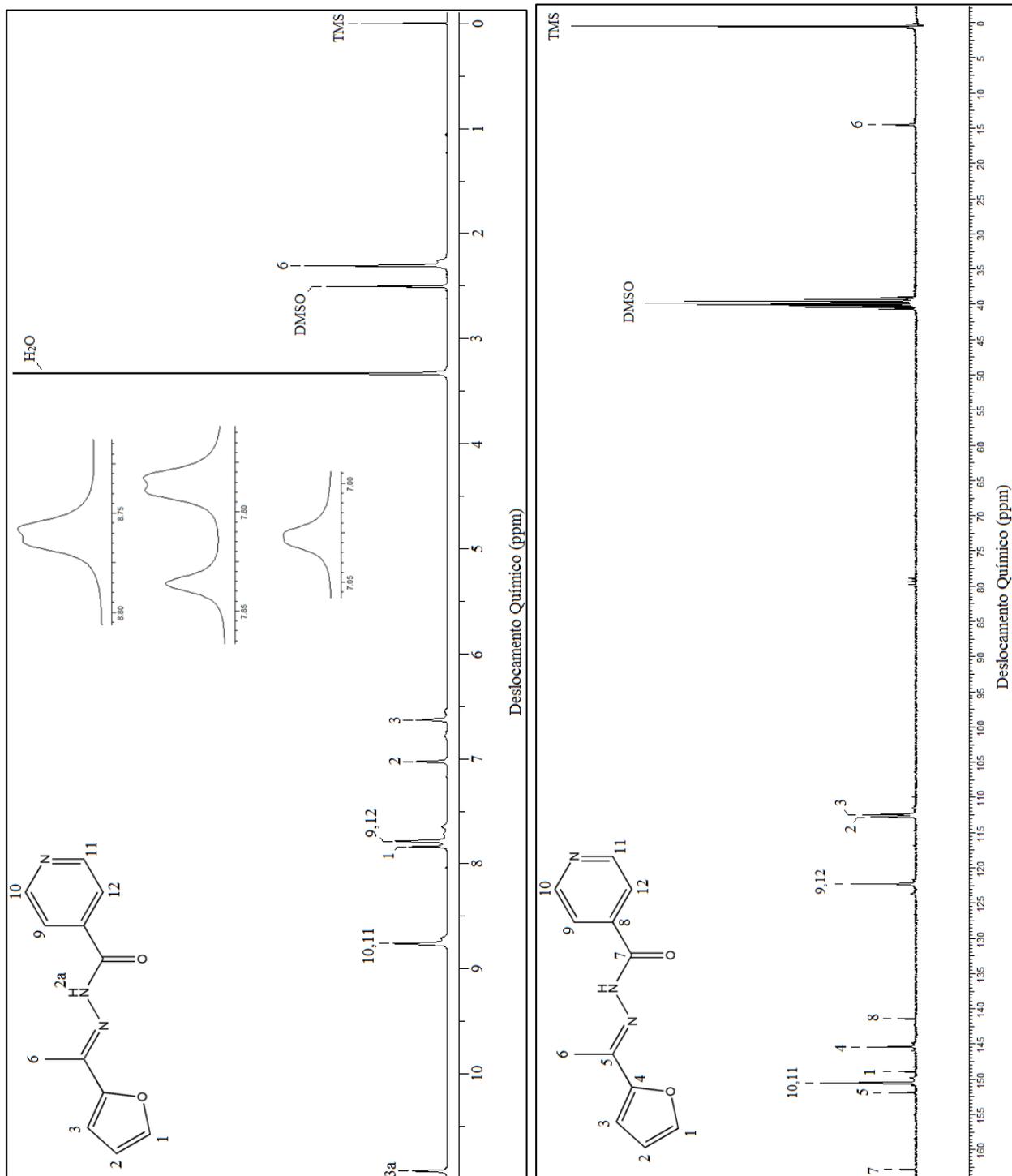
- 1- Bertini, I., Gray, H. B., Lippard, S. J., Valentine, J. S., *Angew. Chem.*, **1995**, 107, 1019.
- 2- Shriver, D. F., Atkins, P. W., *Química Inorgânica*, 3ª ed., **2008**, Bookman.
- 3- Toma, H. E., *Química Bioinorgânica e Ambiental*, 1ª ed., **2015**, Blucher.
- 4- Benite, A. M. C., Machado, S. P., Barreiro, E. J., *Quim. Nova*, **2007**, 30, 2062.
- 5- Guo, Z., Sadler, P. J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 1512.
- 6- Berners-Price, S. J., Sadler, P. J., *Coord. Chem. Rev.*, **1996**, 151, 1.
- 7- Benite, A. M. C. et al, *Revista Eletrônica de Farmácia*, **2007**, 4, 131.
- 8- Despaigne, A. A. R., Parrilha, G. L., Izidoro, J. B., da Costa, P. R., dos Santos, R. G., Piro, O. E., Castellano, E. E., Rocha, W. R., Beraldo, H., *European Journ. of Med. Chem.*, **2012**, 50, 163-172.
- 9- Singh, N., Watts, S., Joshi, S. C., Singh, R. V., *Appl. Organometal. Chem.* **2012**, 27, 269.
- 10- Piló, E. D. L., Recio-Despaigne, A. A., da Silva, J. G., Ferreira, I. P., Takahashi, J. A., Beraldo, H., *Polyhedron*, **2015**, 97, 30.
- 11- Bernhardt, P. V., Sharpe, P. C., Islam, M., Lovejoy, D. B., Kalinowski, D. S., Richardson, D. R., *J. Med. Chem.*, **2009**, 52, 407.
- 12- Kozłowski, M., Kierzek, R., Kubicki, M., Radecka-Paryzek, W., *Journ. of Inorg. Biochem.*, **2013**, 126, 38.
- 13- Zuo, W., Tourbillon, C., Rosa, V., Cheaib, K., Andrade, M. M., Dagonne, S., Welter, R., *Inorg. Chim. Acta*, **2012**, 383, 213.
- 14- Das, K., Datta, A., Sinha, C., Huang, J., Garribba, E., Hsiao, C., Hsu, C., *Chemistry Open*, **2012**, 1, 80.
- 15- Duncan, C., White, A.R., *Metallomics*, **2012**, 4, 127.
- 16- Li, M. X., Zhang, L. Z., Chen, C. L., Niu, J. Y., Ji, B. S., *J. Inorg. Biochem.*, **2012**, 106, 117.
- 17- Patel, R. N., *Inorg. Chim. Acta*, **2010**, 363, 3838.
- 18- Kumar, P., Narasimhan, B., *Mini-Ver. in Med. Chem.*, **2013**, 13, 971.
- 19- Chang, H. Q., Jia, L., Xu, J., Xu, Z. Q., Chen, R. H., Wu, W. N., Bie, H. Y., Zhu, T. F., Ma, T. L., Wang, Y.; *Inorg. Chem. Comm.*, **2015**, 57, 8.
- 20- Ferreira, I. P., Piló, E. D. L., Despaigne, A. A. R., da Silva, J. G., Ramos, J. P., Marques, L. B., Prazeres, P. H. D. M., Takahashi, J. A., Fagundes, E. M. S., Rocha, W., Beraldo, H.; *Bioorg. Med. Chem.*, **2016**, 24, 2988.

- 21- Zhang, L., Xu, G., Wang, Z., Gao, S., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 1043.
- 22- Despaigne, A. A. R., Vieira, L. F., Mendes, I. C., da Costa, F. B., Speziali, N. L., Beraldo, H., *J. Braz. Chem. Soc.*, **2010**, 0, 1247.
- 23- Sathyadevi, P., Krishnamoorthy, P., Jayanthi, E., Butorac, R. R., Cowley, A. H., Dharmaraj, N., *Inorg. Chim. Acta*, **2012**, 384, 83.
- 24- Maurya, M. R., Chaudhary, N., Avecilla, F., Adão, P., Pessoa, J. C., *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 1211.
- 25- Costa, P., Pilli, R., Pinheiro, S., Vasconcellos, M., *Substâncias Carboniladas e Derivados*, 1ª ed., **2003**, Bookman.
- 26- Krishnamoorthy, P., Sathyadevi, P., Butorac, R. R., Cowley, A. H., Bhuvanesh, N. S. P., Dharmaraj, N., *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 4423.
- 27- Ren, Q. L.; Zhao, S. S.; Song, L. X.; Qian, S. S.; Qin, J.; *Journ. of Coord. Chem.*, **2015**, 69, 227.
- 28- Despaigne, A. A. R., da Costa, F. B., Piro, O. E., Castellano, E. E., Louro, S. R. W., Beraldo, H., *Polyhedron*, **2012**, 38, 285.
- 29- Leovac, V.M., Rodic, M.V., Jovanovic, L.S., Joksovic, M.D., Stanojkovic, T., Vujcic, M., Sladic, D., Markovic, V., Vojinovic-Jesic, L.S., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2015**, 882.
- 30- Patole, J., Sandbhor, U., Padhye, S., Deobagkar, D.N., Anson, C.E., Powell, A., *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2003**, 13, 51.
- 31- Singh, P., Singh, D.P., Singh, V.P., *Polyhedron*, **2014**, 81, 56.
- 32- Hosseini-Monfared, H., Bikas, R., Szymczak, R., Aleshkevych, P., Owczarzak, A. M., Kubicki, M., *Polyhedron*, **2013**, 63, 74.
- 33- Xu, S., Yang, F., Zhu, G., Shi, H., Li, X., *Polyhedron*, **2014**, 68, 1.
- 34- Neto, B. A. D., Viana, B. F. L., Rodrigues, T. S., Lalli, P. M., Eberlin, M. N., da Silva, W. A., de Oliveira, H. C. B., Gatto, C. C., *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 11497.
- 35- Patel, R. N., Singh, A., Shukla, K. K., Sondhiya, V. P., Patel, D. K., Singh, Y., Pandey R.; *Journ. Coord. Chem.*, **2012**, 65, 1381.
- 36- Alagesan, M., Bhuvanesh, N.S.P., Dharmaraj, N., *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 7210.
- 37- Firmino, G. S. S.; Souza, M. V. N.; Pessoa, C.; Lourenço, M. C. S.; Resende, J. A. L. C.; Lessa, J. A.; *Biometals*, **2016**, 29, 953.
- 38- Sheldrick, G. M., SHELXS-97 Programa para resolução de estruturas, **1997**.
- 39- Sheldrick, G. M., SHELXS-2014/7 Programa para refinamento de estruturas, **2008**.
- 40- Farrugia, L. J., *J. Appli. Cryst.*, **1999**, 32, 387. WingX versão 1.80.05.

- 41- Farrugia, L. J., *J. Appli. Cryst.*, **1997**, 30, 565. Programa de representação das elipsoides da estrutura cristalina versão 2.02.
- 42- Brandsburg, K. Diamond versão 2.1.c. Programa de representação de estruturas cristalinas, **1998**.
- 43- Hahn, T., International Tables for Crystallography, vol. A – Space-Group Symmetry, 2^a ed., *The International Union of Crystallography*, **1987**, D. Reudel Publishing Company, Dordrecht.
- 44- Dileep, C., S., Abdoh, M. M. M., Chakravarthy, M. P., Mohana, K. N., Sridhar, M. A., *Acta Cryst.*, **2012**, E68, 2972.
- 45- Ngah, N., Mohamad, N., Ahmad, M., Yamin, B. M., *Acta Cryst.*, **2005**, E61, 969.
- 46- A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. Vanriijn and G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 1349.
- 47- Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3^a ed., **1986**, Wiley-Interscience.
- 48- Sharma, K. K., Singh, R., Fahmi, N., Singh, R. V., *J. Coord. Chem.*, **2010**, 63, 3071.
- 49- Maurya, R. C., Patel, P., Sutradhar, D., *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **2003**, 33, 1857.
- 50- Bikas, R., Sattari, F., Notash, B., *Acta Cryst.*, **2012**, E68, 132.
- 51- Tiago, F. S., Santiago, P. H. O., Amaral, M. M. P., Martins, J. B. L., Gatto, C. C., *J. Coord. Chem.*, **2016**, 69, 330.
- 52- Mangalam, N. A., Sivakumar, S., Kurup, M. R. P., Suresh, E., *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, **2010**, 75, 686.
- 53- Deng, J., Gou, Y., Chen, W., Fu, X., Deng, H., *Bioorg. Med. Chem.*, **2016**, 24, 2190.
- 54 – Bondi, A., *J. Phys. Chem.*, **1964**, 68, 441.
- 55- Vafazadeh, R., Moghadas, Z., Willis, A. C., *J. Coord. Chem.*, **2015**, 68, 4255.
- 56- Patel, R. N., Patel, D. K., Sondhiya, V. P., Shukla, K. K., Singh, Y., Kumar, A., *Inorg. Chim. Acta*, **2013**, 405, 209.

APÊNDICES

APÊNDICE I: Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio-1 e Carbono-13 do ligante 2-acetilfuranoisonicotinohidrazona.



Espectros de RMN ^1H (cima) e de RMN ^{13}C (baixo) do composto Hafih.

New Cu(II) complex with acetylpyridine benzoyl hydrazone: experimental and theoretical analysis

Fernanda S. Tiago^a, Pedro H.O. Santiago^b, Marília M.P. Amaral^b, João B.L. Martins^a and Claudia C. Gatto^b

^aLaboratory of Computational Chemistry, University of Brasília (IQ-UnB), Brasília, Brazil; ^bLaboratory of Inorganic Synthesis and Crystallography, University of Brasília (IQ-UnB), Brasília, Brazil

ABSTRACT

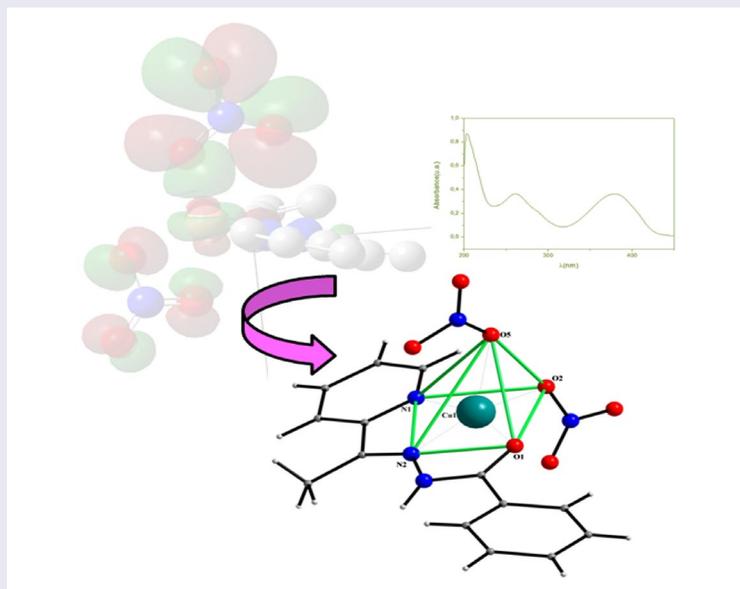
This work describes the synthesis and the crystal structure of a copper(II) complex – $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ – based on 2-acetylpyridine-benzoylhydrazone ligand (HL). In the complex, copper(II) is five-coordinate with two nitrate ligands and a tridentate NNO-donor. The copper center has square pyramidal geometry with an axial nitrate and the equatorial positions occupied by another nitrate and the hydrazone. Besides X-ray studies, the complete structural characterization includes elemental analysis, IR, and UV–vis spectroscopy. Plane wave and localized basis set calculations support the distorted square pyramidal geometry. Theoretical calculations using several DFT functionals were used to study the performance of functionals for this complex. Solvent effect was studied on optimized geometries allowing better support to its spectroscopic data. Noncovalent $\pi \cdots \pi$ stacking interactions were also analyzed.

ARTICLE HISTORY

Received 15 June 2015
Accepted 1 September 2015

KEYWORDS

Benzoylhydrazone ligand; five-coordinate copper; density functional; plane wave; localized basis function



CONTACT João B.L. Martins  lopes@unb.br; Claudia C. Gatto  ccgatto@unb.br; ccgatto@gmail.com

 Supplemental data for this article can be accessed at <http://dx.doi.org/10.1080/00958972.2015.1105367>

© 2015 Taylor & Francis

1. Introduction

Metal complexes are widely studied for therapeutic purposes [1–10]; among the examples for pharmacological applications may be mentioned platinum compounds used in cancer treatment as well as gold compounds used in the treatment of rheumatoid arthritis, the compounds of silver used as antimicrobial agents, and mercury compounds used as diuretics [11, 12].

Hydrazones are a class of compounds which have complex biological properties, including antitumor, antiviral, antifungal, and antituberculosis activity [13–19]. Schiff bases with *N,N,O*-coordination typically yield stable complexes with most transition metal cations [20]. Hydrazones are often used as ligands in coordination chemistry, and some of their metal complexes exhibit pronounced biological properties [1, 21–26].

The 2-acetylpyridine-benzoylhydrazone exhibits keto–enol tautomerism, and hydrazone ligands can coordinate in neutral tridentate, mono-anionic and bidentate neutral modes, thus affording several types of mononuclear, binuclear, or polynuclear metal complexes [27–34].

Copper is an essential element and its complexes have played important roles in medicine and biology. Recent studies show that copper complexes are promising candidates for cancer therapy, because copper chelation is an effective method to inhibit tumor growth and proliferation [1, 5, 35–38]. Several new copper(II) complexes bearing hydrazone ligands have been tested as dsDNA intercalating agents with enhanced antitumor activities [39–42].

Molecular modeling of metal complexes is helpful to clarify the structure of metal complexes, in addition to providing knowledge about its electronic structure, thus enabling the development of new potential drugs [10, 43].

Based on our interest in transition metal complexes, the current manuscript describes the synthesis, characterization, and density functional theory (DFT) study of a new copper(II) complex bearing a hydrazone ligand [44] $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (where HL is the hydrazone-based ligand). Moreover, a detailed assignment of the infrared and UV–vis spectrum of both HL and the copper(II) complex has been performed. Frequency- and time-dependent DFT studies have been performed using the unrestricted DFT method, as in our recent studies [45, 46]. Furthermore, these results provide information to understand such complexes, in an attempt to develop new compounds. This study also establishes a methodology that takes into account the balance between computational effort and quality of results, and can be applied to analog systems.

2. Experimental

2.1. General remarks

All reagents and solvents were obtained from commercial sources. Elemental analyses were performed with a Perkin Elmer/Series II 2400 analyzer. Fourier transform infrared spectra were recorded from KBr pellets ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) using FT-IR Varian 640. UV–vis spectra were recorded using a Varian Cary 50 Bio.

2.2. Synthesis of HL

2-Acetylpyridine-benzoylhydrazone was prepared according to a known methodology [38].

2.3. Synthesis of $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

HL (24 mg, 0.1 mmol) dissolved in 5 mL of methanol was added to a solution of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (24.2 mg, 0.1 mmol) in 5 mL of methanol and the mixture was heated at reflux for 3 h. Dark green crystals which were appropriate for X-ray diffraction were obtained directly from the mother liquor upon standing the solution at room temperature for several hours. The complex was obtained in good overall yield (37 mg, 82% yield). The elemental analysis was in agreement with the proposed structure. Anal. Calcd

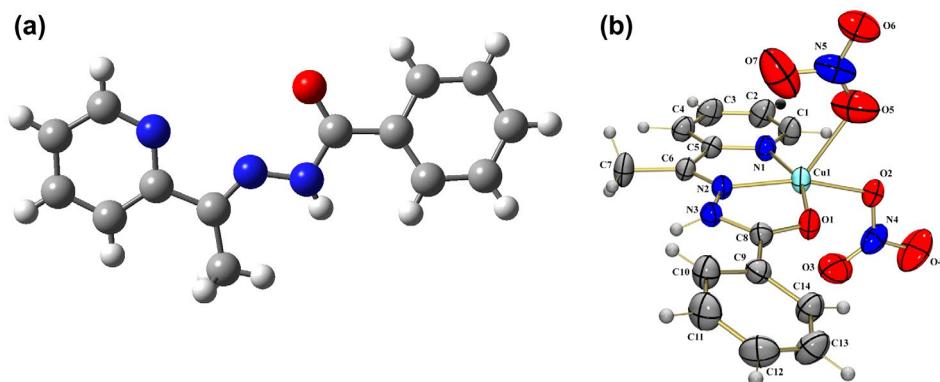


Figure 1. Molecular structure of (a) HL. (b) $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{NO}_3)_2]$ with crystallographic labeling (50% probability displacement ellipsoids).

for $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_8\text{Cu}$: C, 37.80; H, 3.40; N, 15.74. Found: C, 38.83; H, 3.12; N, 15.34. IR (KBr, ν/cm^{-1}): Selected IR bands (KBr, ν/cm^{-1}): $\nu(\text{OH})$ 3439, $\nu(\text{N-H})$ 3096, $\nu(\text{C=N})$ 1601, $\nu(\text{C=N}_{\text{py}})$ 1563.

2.4. Crystal structure determination

The X-ray diffraction data were collected on a Bruker CCD SMART APEX II single-crystal diffractometer with Mo $K\alpha$ radiation (0.71073 Å) at 296 K. The data were processed with SAINT [48] and were corrected for absorption using SADABS [48]. The structure was solved by direct methods using SHELXS-97 and subsequent Fourier difference map analyses yielded the positions of the nonhydrogen atoms; the refinement was performed using SHELXL-97 [49]. Molecular graphics, ORTEP-3 [50], POV-Ray, and DIAMOND software were used to prepare material for publication, WinGX-Routine [51].

3. Computational details

We have used two different approaches to treat the hydrazone complex of Cu(II): the periodic plane wave and localized basis set. The first was used to study the geometry and the second to perform spectroscopic analysis. The geometry optimization was carried out using DFT based on plane waves theory with projector augmented waves methodology processed in the VASP program [52, 53]. The energy cut-off was set to 300 eV for basis set size with high precision. The size and shape of unit cells with the space group were fixed based on experimental crystallographic data. The DFT calculations were made with the generalized gradient approximation (GGA) exchange-correlation functional developed for solids, GGA-PW91 [54].

The sampling of the Brillouin zone was set to three k points using automatic generator of k points mesh (0.0, 0.0, 0.0), with the size $2 \times 2 \times 2$ in the reciprocal space. All the geometrical parameters refer to one molecule of the unit cell. In order to simulate the infrared spectrum, the frequency calculations were carried out for the isolated and optimized complex, with one water molecule $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

The solvent effect was simulated using polarizable continuum dielectric model (IEF-PCM) [55], like in experimental data, and the solvent used was methanol. For calculations of vibrational spectra, UV-vis and solvent effect, the LANL2DZ and effective core potential (ECP) were used for copper, while 6-31G(d,p) was used for the C, N, O, and H atoms. Pople plus LANL2DZ mixed basis set coupled with DFT and ECP were found to get reliable results for transition metal complexes [56]. The initial geometry of 2-acetylpyridine benzoyl hydrazone (HL) and the copper complex $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{NO}_3)_2]$ (Figure 1) was obtained from the CIF (Crystallographic Information File) file of X-ray results of this work. The calculations for all spectral properties were carried out using Gaussian09, Revision A02 [57]. The molecular orbital plot was depicted using the Gaussview 4.1 program. To accomplish this task, a large number of functionals

Table 1. X-ray diffraction data collection and refinement parameters.

	[Cu(HL)(NO ₃) ₂].H ₂ O
Formula	C ₁₄ H ₁₅ N ₅ O ₈ Cu
<i>M</i> (g mol ⁻¹)	444.85
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Unit cell	
<i>a</i> (Å)	7.8630 (1)
<i>b</i> (Å)	16.7468 (3)
<i>c</i> (Å)	13.8138 (3)
β (°)	104.001 (1)
<i>V</i> (Å ³)	1764.96 (5)
<i>Z</i>	4
Linear absorption coefficient (mm ⁻¹)	1.294
Measured reflections	4051
Independent reflections/ <i>R</i> _{int}	4051/0.028
Refined parameters	293
Max/min transmission	0.8197/0.6674
Goodness-of-fit (<i>F</i> ²)	0.774
<i>R</i> ₁ (<i>F</i>)/ <i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²) (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0141/0.0221
Largest diff. peak and hole (eÅ ⁻³)	0.415 and -0.197
Deposit number CCDC	991639

were used: B3LYP, PBE1PBE, B3PW91, and M06 (hybrids), CAM-B3LYP (hybrid for long range), B97-d (including dispersion), and wb97-xd (include empirical dispersion).

The electrostatic potentials and Natural Bond Orbitals (NBO) were calculated using the hybrid density functional method M06. The default values for all methods were used, including point densities and atomic radii of 1.28 Å for copper.

Simulation of absorption spectra for polyatomic systems requires some compromise between computational cost and accuracy related to the experimental data. For systems with large numbers of atoms, time dependent (TD) shows to be one of the least expensive methods, without including multielectron excitations [58, 59]. Indeed, TD-DFT calculations have shown reasonable results compared to the experimental absorption wavelengths [45, 46, 60]. Therefore, we have used TD-DFT to calculate excitation energies at the same functional level used for the geometry optimization. In addition, meta-GGA M06 hybrid functional optimized geometry presents the smallest absolute error of organic molecules [59] and was used to study the electronic spectra of hydrazone complexes. TD-DFT calculations were made considering the electronic transitions for the first 100 singlet and triplet states, departing from the previous optimized geometry.

4. Results

4.1. Experimental structure and plane wave results

We have compared the influence of the hydrazone ligand in the coordination sphere of the metal to help understand the complex structure (Figure 1). After the synthesis and crystallization, the new structure had its refinement data obtained for [Cu(HL)(NO₃)₂].H₂O (Figure 1b) and the experimental results are summarized in Table 1. The differences in size of thermal ellipsoids for both NO₃ units can be considered from the vibration of the atoms, the proximity of the copper, and a little disorder. The complex consists of the neutral tridentate HL, copper(II) ion in a 1 : 1 ratio, and also two coordinated nitrate anions. The crystal structure of [Cu(HL)(NO₃)₂].H₂O shows the hydrazone ligand in keto tautomerism and in the *E*-isomeric form, O1 is *cis* to the azomethine nitrogen N2. The pyridyl and azomethine nitrogens are also at *cis* positions on Cu(II). The phenyl ring is rotated out of the molecular plane showing a torsion angle about C8–C9 of 161.6(1)° and the DFT torsion is 161.13°.

Selected distances and angles are given in Table 2 for the experimental and plane wave results. The coordination environment around the central Cu(II) is best described as five-coordinate wherein N1,

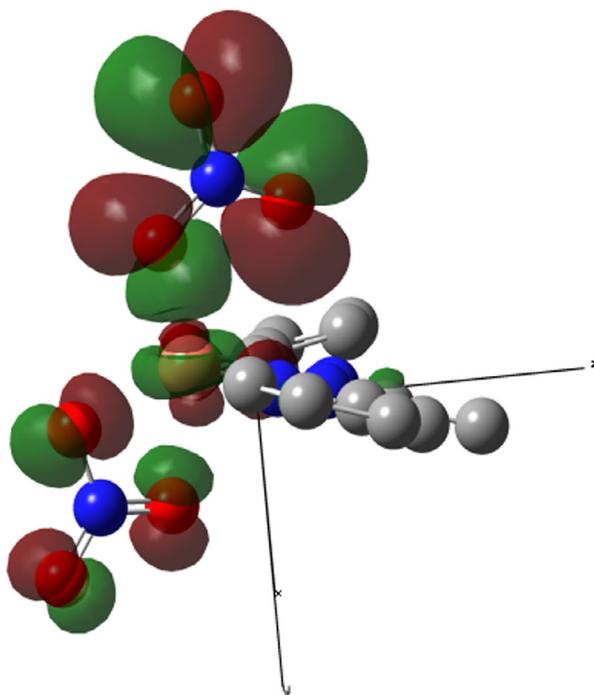


Figure 2. Frontier molecular orbital of $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{NO}_3)_2]$ at M06 level.

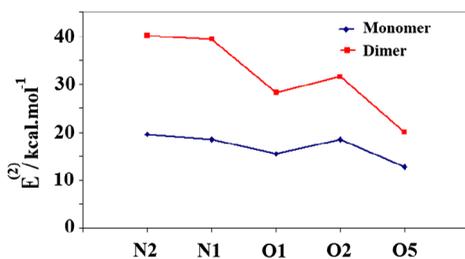


Figure 3. Stabilization energy, $E^{(2)}$, from NBO analysis.

Table 2. Selected bond lengths (Å) and angles (°) for $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Bonds	Experimental	DFT	Atoms	Experimental	DFT
Cu1–O1	1.998(1)	2.017	N2–Cu1–N1	80.26(4)	80.85
Cu1–O2	1.963(1)	1.985	O2–Cu1–N1	97.93(4)	96.93
Cu1–O5	2.265(1)	2.217	N2–Cu1–O1	79.16(3)	79.28
Cu1–N1	1.989(1)	1.991	O2–Cu1–O5	75.64(5)	76.98
Cu1–N2	1.950(1)	1.949	N2–Cu1–O2	163.17(4)	162.53
C8–O1	1.252(1)	1.264	O2–Cu1–O1	100.34(3)	92.51
C6–N2	1.282(1)	1.297	N1–Cu1–O1	158.85(3)	159.62
N2–N3	1.365(1)	1.365	N2–Cu1–O5	121.18(5)	120.47
N3–C8	1.360(1)	1.363	N1–Cu1–O5	101.57(5)	101.47

N2, O1, and O2 constitute the distorted square, with slight displacement of the central Cu(II) towards the apical O5 of the distorted square pyramid. Five-coordinate hydrazone complexes were also found in the literature [1, 16, 38, 61, 62]. The experimental (and calculated) apical metal–nitrate bond (Cu–O5) of

Table 3. Experimental and theoretical interatomic distances (Å) and angles (°) of 2-acetylpyridine-hydrazone (HL). The Root-Mean-Square Deviation (RMSD) is in relation to the experimental data.

	Exp. ^a	Exp. ^b	B3LYP	PBE1PBE	CAM-B3LYP	B97D	B3PW91	M06	WB97XD
N2–N3	1.375	1.366	1.354	1.343	1.353	1.351	1.346	1.348	1.353
C6–N2	1.264	1.295	1.291	1.287	1.281	1.304	1.290	1.287	1.283
N3–C8	1.347	1.360	1.393	1.384	1.384	1.404	1.388	1.389	1.384
C8–O1	1.219	1.228	1.218	1.214	1.212	1.225	1.216	1.212	1.212
C8–C9	1.491	1.478	1.502	1.496	1.499	1.507	1.499	1.494	1.501
N1–C5	1.324	1.345	1.345	1.338	1.335	1.354	1.341	1.338	1.337
N1–C1	1.339	1.330	1.338	1.333	1.333	1.344	1.333	1.332	1.334
C6–C5	1.487	1.475	1.488	1.482	1.488	1.489	1.484	1.482	1.490
O1–C8–C9	120.68	120.68	122.65	122.66	122.45	123.15	122.71	122.89	122.68
C6–N2–N3	119.02	118.57	118.40	118.13	118.24	118.29	118.30	118.01	118.07
O1–C8–N3	123.32	123.93	123.07	123.21	123.20	123.19	123.17	123.23	123.40
N3–C8–C9	115.99	115.12	114.28	114.11	114.35	113.65	114.11	113.87	113.92
C8–N3–N2	117.02	119.57	120.09	120.07	119.80	120.50	120.16	119.79	119.76
C5–C6–N2	114.47	128.03	115.87	115.88	115.95	115.91	115.84	115.96	115.69
N3–N2–C6–C5	176.93	180.79	179.68	179.73	179.72	179.77	179.70	179.99	179.88
C10–C9–C5–C4	38.43	–10.27	39.86	40.18	39.29	42.24	41.47	38.02	41.99
RMSD			0.345	0.342	0.343	0.350	0.340	0.349	0.333

^a2-Acetylpyridine-benzoylhydrazone [38].^b2-Acetylpyridine-(2-aminobenzoylhydrazone) [66].

2.265(1) Å (and 2.217 Å) was longer than the equatorial metal–nitrate bond (Cu–O2) of 1.963(1) Å (and 1.985 Å). This is a consequence of the presence of two electrons in the d_{z^2} orbitals, due to repulsion along the z -axis as shown in the Kohn–Shan molecular orbital of the complex (Figure 2).

The C8–O1 bond length for the hydrazone was 1.219(2) Å and it is lengthened to 1.252(1) Å on copper coordination, which is typical for a keto-form with concomitant shortening of N2–N3 bond [38]. The bond lengths observed between Cu1 and nitrogen and oxygen are within the range reported for other Cu(II) complexes with similar hydrazone ligands [16, 63, 64]. The theoretical results, calculated with PW91 functional, confirm these values, with minor deviation. The largest deviations were found for bond lengths and bond angles of nitrate ligands. The N2–Cu1–O2 and N2–Cu1–O5 angles are 163.17(4)° and 121.18(5)°, respectively, indicating that the complex is a distorted square pyramid.

Interestingly, $\pi\cdots\pi$ interactions between the pyridine and phenyl rings (offset stacking) with a distance of 3.811 Å afford a zigzag network (Figure S3 of Supplementary Material). These interactions can be noted in the DFT periodic calculations, where the obtained distance is 3.724 Å, in agreement with the experimental value. NBO analysis [65] at M06/6–31G(d,p)+LANL2DZ level was carried out to evaluate the influence of $\pi\cdots\pi$ interactions (Figure 3). To accomplish this task, the geometries of monomer and dimer from CIF results were used, including one water molecule. The calculated and experimental dimer geometry presents the pyridyl and phenyl rings interaction in an offset parallel stacking. Second-order perturbation theory was used to estimate the donor–acceptor stabilization energy ($E^{(2)}$). The major contribution of $\pi\cdots\pi$ interactions was found for N2 and N1, which have the largest difference between monomer and dimer $E^{(2)}$ energy (Figure 3). This increase in stabilization energy for pyridyl with dimer pyridyl–phenyl ring interaction is mostly due to $\pi\cdots\pi$ interactions.

The X-ray diffraction analyses also indicated that the intermolecular hydrogen bonds with the hydrazone and water, N3–H3 \cdots O_w [$d(\text{N}\cdots\text{O}) = 2.847(1)$ Å and $(\text{N3H3}\cdots\text{O}_w) = 175.5(1)^\circ$] are formed through a hydrogen-bonding network. In the theoretical calculations, the intermolecular hydrogen bonds have the distance $d(\text{N}\cdots\text{O}) = 2.659$ Å and angle $(\text{N3H3}\cdots\text{O}_w) = 165.66^\circ$. It is difficult to locate hydrogens using X-ray data. Therefore, the hydrogens on the solvate water molecules are not included in the final structure but were included in the total atomic formula. The DFT results could help to understand the hydrogen positions and to determine the hydrogen bonds.

Table 4. Experimental and theoretical interatomic distances (Å) and angles (°) of [Cu(HL)(NO₃)₂]-H₂O. The RMSD was calculated excluding hydrogen atoms.

	Experimental	B3LYP	PBE1PBE	CAM-B3LYP	B97D	B3PW91	M06	WB97XD
Cu–O1	1.999 ^a ; 1.959–1.998 ^b	2.303	2.272	2.246	2.451	2.311	2.233	2.241
Cu–O2	1.963 ^a	2.128	2.123	2.118	2.163	2.112	2.165	2.152
Cu–O5	2.267 ^a	1.919	1.905	1.896	1.975	1.914	1.898	1.903
Cu–N2	1.947 ^a ; 1.924–1.948 ^b	2.201	2.190	2.184	2.214	2.181	2.247	2.210
Cu–N1	1.988 ^a ; 2.013–2.028 ^b	2.330	2.300	2.302	2.303	2.311	2.241	2.287
C8–O1	1.248 ^a	1.228	1.224	1.224	1.232	1.225	1.225	1.224
N2–N3	1.366 ^a	1.347	1.335	1.346	1.342	1.338	1.336	1.346
N2–Cu–O1	79.22 ^a ; 79.30–80.50 ^b	72.24	72.42	72.79	70.48	72.33	71.81	72.54
N2–Cu–O2	163.17 ^a	152.08	150.07	150.90	152.05	152.56	143.85	149.83
N1–Cu–O1	158.89 ^a ; 158.74–161.10 ^b	143.09	143.45	143.94	142.21	143.65	142.79	143.51
N2–Cu–O5	121.36 ^a	108.81	109.08	107.62	109.61	109.47	115.52	107.13
C10–C9–C5–C4	28.01 ^a	22.76	24.31	24.08	47.58	23.65	17.80	32.48
RMSD		0.569	0.572	0.583	0.620	0.568	0.426	0.652

^aThis work.^b[1, 38, 61, 62].

4.2. DFT analysis with localized functions

The main bond lengths and angles are shown in Table 3 for the calculated and experimental HL (Figure 1a) using localized basis functions. The first column shows experimental data available for the ligand with pyridyl and azomethine nitrogens placed at *trans* positions and has *Z* symmetry [38]. The second column shows a ligand with 2-amine group and *E* symmetry [66]. The calculated conformation of most stable ligand geometry was *Z* symmetry (about 95 kJ mol⁻¹), albeit the complex is in the *E* symmetry [38, 66]. Therefore, the compiled data are from the *Z* symmetry results and compared with the similar ligand conformation in the literature [38].

The largest error between theoretical and experimental values was almost 4.06% (0.057 Å) for the N3–C8 bond using the B97D functional. However, the other N–C bond lengths of pyridyl (N1–C5 and N1–C1) are lower than this average error and B97D also shows the largest error of 2.22% (0.03 Å). The evaluation of listed angles shows the same trend. For the bonding angles, the largest deviation was for the C8–N3–N2 angle within 2.89% (3.48°) of error for B97D functional. In general, the accuracy of DFT methods for bond angles is almost 0.6° [67, 68]. The largest RMSD value was 0.350 Å using B97D functional, while the smallest RMSD was 0.333 Å using wB97XD functional (Table 3). Notwithstanding, RMSD shows a small divergence among these functionals, suggesting near independence of functional used. The calculated geometries using DFT and all functionals in this work are closely related to the experimental *Z* conformation by Patole *et al.* [38]. This was shown by the C10–C9–C5–C4 dihedral angle between benzoyl and pyridine groups in agreement with the experimental value of 38.43° [38].

Table 4 shows interatomic distances and angles of localized basis set which are related with the coordination sphere of hydrazone copper complex. The Cu–O2_(nitro) bonding is the shortest for this type with values of 2.0 Å, while the largest distance between copper and oxygen (NO₃) is shown by Cu–O5, which is experimentally 2.265 Å. However, all functionals fail significantly to describe this interaction. These two nitro groups of O2 and O5 show some effect of displacement (Cu–O2 is smaller than Cu–O5) that is inverted for all functionals. Probably, this is due to the effect between these two nitrates and the hydrazone ligand and the missing solvent.

The optimized complex has distorted square pyramidal geometry. The largest angles around metal obtained in these calculations are 163.17° for N2–Cu–O2 and 158.89° for N1–Cu–O1, and the calculated trigonality index [69], $(\phi_1 - \phi_2)/60$, for this complex is 0.07, supporting the theoretical trigonality index of 0.02 (at M06 level). This is in agreement to experimental results of hydrazone complexes [1, 16, 61, 62, 70].

Experimentally, the hydrazone ligand is tilted, and this can be directly attributed to the ligand coordination, which is also found in analogs of this hydrazone [71, 72]. The main disagreement of obtained geometric parameters lies in the bonding distance between Cu–O(NO₃). These results suggest the need to study the solvent effect, which is introduced in the next section.

Table 5. Theoretical interatomic distances (Å) and angles (°) of [Cu(HL)(NO₃)₂] calculated with solvent methanol (IEFPCM model). The RMSD was calculated excluding hydrogen atoms.

	Exp. ^a	B3LYP methanol	M06 methanol	B97D methanol
Cu–O1	1.999	2.058	2.023	3.043
Cu–O5	2.267	2.192	2.100	2.037
Cu–O2	1.963	1.993	2.084	2.020
Cu–N2	1.947	2.014	2.013	2.096
Cu–N1	1.988	2.050	2.001	2.075
C8–O1	1.248	1.251	1.246	1.232
N2–N3	1.366	1.361	1.346	1.353
C8–C9	1.468	1.473	1.466	1.491
N1–C5	1.347	1.358	1.354	1.366
N1–C1	1.332	1.334	1.328	1.341
N2–Cu–O1	79.16	78.13	78.64	60.47
N2–Cu–O2	163.17	158.25	137.36	169.31
N1–Cu–O1	158.85	156.64	157.71	125.99
N2–Cu–O5	121.18	116.81	135.17	95.6
C10–C9–C5–C4	–28.08	–27.46	–24.25	–67.99
RMSD		0.280	0.383	0.941

^aThis work.

Completing the coordination sphere, copper is bonded to nitrogens of hydrazone ligands, and bonding distances are in accord to analogous complexes [27]. B97D functional shows the largest RMSD, although the smallest RMSD was obtained with M06 functional. In general, RMSD values show a small variation, which again shows the independence of calculated geometry with functional used for this class of compounds.

4.3. Solvent effect

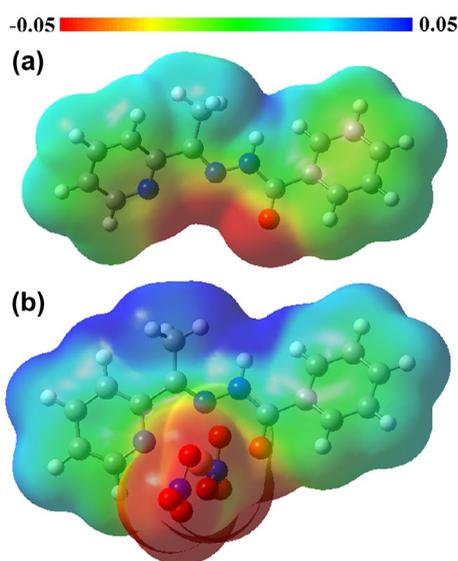
The main geometry results of IEFPCM solvent model using methanol as solvent for [Cu(HL)(NO₃)₂] are shown in Table 5. We have calculated with B97D and M06, the extremes obtained without solvent in accordance to the RMSD results, and with the traditional B3LYP functional. The use of a continuum solvent model has a significant effect on the RMSD values. The major improvement with inclusion of dielectric continuum is B3LYP functional, in this case, the RMSD has a significant shift from 0.569 Å in vacuum to 0.280 Å with methanol. M06 also decreased RMSD of about 0.043 Å, while the functional B97D had the RMSD increased to 1.001 Å. Analyzing the specific values, solvent effect has corrected the inversion found between the Cu–O2 and Cu–O5 bond distances. Another correction regarded the Cu–N bonding, the Cu–N2 bond without solvent was 2.200 Å for all functionals tested, and with solvent we obtained 2.013 Å using M06 functional, closer to the experimental value of 1.947 Å. For Cu–N1 bond, this improvement was enhanced as the experimental value is 1.988 Å, and our best estimate without solvent was 2.300 Å with PBE1PBE in vacuum, but using solvent and the functional M06 bond was 2.001 Å.

We have used a large range of functional types, including B3LYP a widely reported functional and some new corrected functionals. Otherwise, the experimental data are for an ensemble that has contributions of other conformations and has influence on the properties of this complex. The inclusion of dielectric solvent enhances the results of M06 and B3LYP functional, probably due to the surrounding effect that was necessary for the crystal structures.

We investigated the difference of energy between the two most probable conformations in solution, the well-known keto–enol equilibrium. The keto-form (Figure 1a) is more stable than the enol-form, when both are simulated in methanol. The obtained difference between total energy of the two conformations was 38.26 kJ mol^{–1} and 37.75 kJ mol^{–1} including ZPE. This small difference in total energy including ZPE between these two conformers indicates a probability of contribution from these conformations.

Table 6. NBO charge values for the atoms involved in the coordination complex-ligand at M06/LANL2DZ and 6-31G(d,p) level.

Atom	Complex	Ligand
Cu	0.991	
O1	-0.541	-0.483
N2	0.001	-0.346
N3	-0.345	-0.127
N1	-0.453	-0.475
O2	-0.529	
O5	-0.580	
N4	0.888	
O3	-0.601	
O4	-0.414	
N5	0.872	
O6	-0.451	
O7	-0.539	

**Figure 4.** Potential electrostatic map of (a) ligand. (b) complex at M06 level.

4.4. Charge analysis

Given the wide number of methods used in the literature for assigning partial atom charges, including both quantum chemical and empirical schemes, we included in this study the NBO results that are known to be less dependent on basis set size.

Table 6 shows the charge obtained using NBO method with M06 functional and IEFPCM methanol solvent. The bonding distance between copper(II) and O1_(keto) of hydrazone is 1.999 Å. This is the shortest bonding distance between copper and oxygen, which is an expected behavior, since copper is bonded to the most dense group that has the highest charge density shortening this bonding.

Analysis of NBO charge suggests an intense polarization, involved in the coordination sphere. The hydrazone complexed with copper(II) has its central nitrogen (N2) with partial charge of 0.001 a.u., while the lateral pyridyl (N1) was -0.453 a.u., in HL ligand we have the same tendency with N1 as the most negative atom. This difference can be directly attributed to the two different nitrate moieties, but in both cases, these charge values strongly support the polarization in the coordination sphere.

In order to understand the behavior of the charge variation related with complexation, we analyzed the hydrazone donor group charge of O1, N2, and N1. In HL ligand, the charge of this group is -1.424 a.u.,

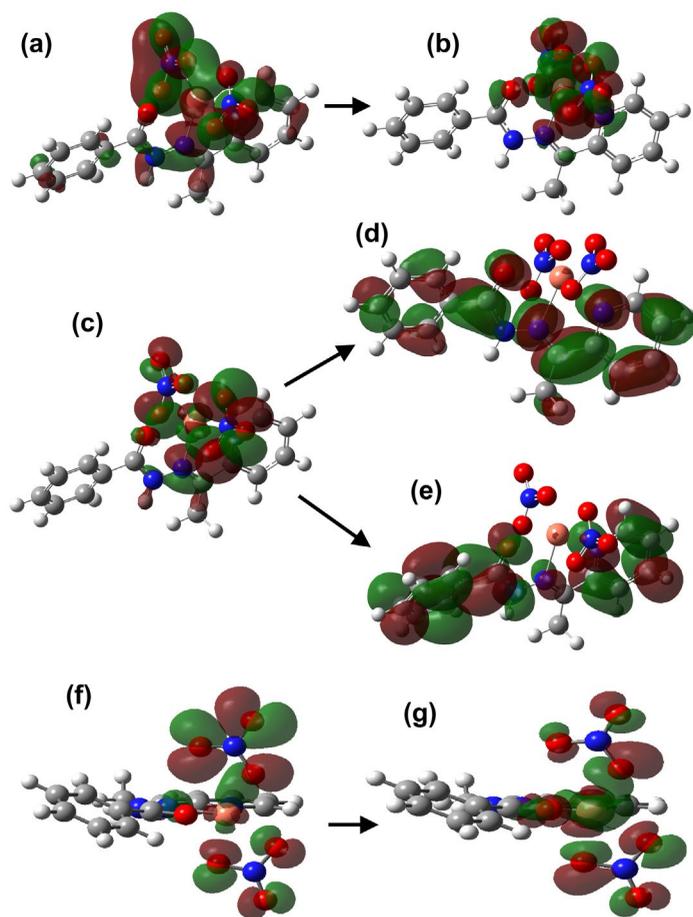


Figure 5. Molecular orbitals involved in the first three most intense electronic transitions: (a) $100\beta \rightarrow$. (b) 109β . (c) $108\alpha \rightarrow$. (d) 110α , $108\alpha \rightarrow$. (e) 111α . (f) $108\beta \rightarrow$. (g) 109β .

while in $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{NO}_3)_2]$ this value is -0.989 a.u., supporting the donor behavior of this group. The pyridyl N1 also decreased the charge after complexation, showing the donor behavior of this nitrogen.

Figure 4 shows the electrostatic potential (MEP) isosurface for the hydrazone ligand and $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{NO}_3)_2]$. Hydrazone MEP supports the NNO donor behavior for the pyridine nitrogen and the nitrogen and oxygen bonded to copper. The complex is outlined by the characteristic polarization found in nitro groups. The increase in charge density is due mainly to the NNO donors of the hydrazone ligand. This tendency is in accord with experimental results [37], suggesting that the azomethine electron density is reduced with complex formation.

4.5. Infrared and electronic spectra

The FT-IR spectrum of $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ was compared with that of HL and showed that $\nu(\text{O}-\text{H})$ and $\nu(\text{N}-\text{H})$ are observed at *ca.* 3439 cm^{-1} and 3096 cm^{-1} , respectively. Due to the hydroxyl stretching frequency, infrared spectrum was calculated including one water of crystallization and the vibrational frequency was obtained from the optimized geometry at M06 level. In the theoretical calculations, this assignment was confirmed at 3889 cm^{-1} for $\nu(\text{O}-\text{H})$ and 3574 cm^{-1} for $\nu(\text{N}-\text{H})$. Despite the difference between calculated (without scale factor) and experimental results, the theoretical gap between the

frequencies of N–H and O–H (315 cm^{-1}) was virtually the same as found in experimental measurements (343 cm^{-1}). Therefore, theoretical values show the same trend between these two frequencies.

The $\nu(\text{C}=\text{O})$ absorption at 1656 cm^{-1} in the spectrum of the free ligand was not found in the spectrum of the complex, pointing to coordination of HL to the metal. The $\nu(\text{C}=\text{N})$ absorption is observed at 1616 cm^{-1} for the HL and at 1601 cm^{-1} for the Cu(II) complex, thus, once more, pointing to HL coordination and the DFT calculations corroborate with this assignment at 1757 cm^{-1} . In the complex, it is also possible to observe a strong $\nu(\text{NO})$ absorption at 1383 cm^{-1} , which is analogous to the calculated at 1425 cm^{-1} .

The pyridine in-plane deformation mode at $672\text{--}697\text{ cm}^{-1}$ in the spectra of HL shifts to $685\text{--}712\text{ cm}^{-1}$, in accord with the coordination of the nitrogen of the pyridine ring. Theoretical results show the same behavior: HL has the pyridine in-plane at 623 cm^{-1} , while the complex shifts to 636 cm^{-1} . Therefore, the IR data for the complex indicate coordination of HL through the N1–N2–O1 as the chelating atoms, in accord with the X-ray structure determination for $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{NO}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

The complexation of HL with copper(II) was also investigated by UV–vis and TD-DFT calculations. The copper(II) complex system has 109α and 108β electrons. A strong absorption band near 380 nm for the complex can be expected to correspond to coordination of HL to copper(II). This was attributed to a charge-transfer transition, from a p-orbital on the lone-pair of nitrogen and oxygen of the ligands to the orbital of copper, and this assignment was confirmed by Kohn–Shan orbitals (Figure 5). In theoretical calculations, the analogous excitation was found at 362 nm with oscillator strength of 0.074. The molecular orbitals involved in this transition are $100\beta \rightarrow 109\beta$.

The absorbance of the hydrazone at 300 nm increases with an increasing concentration of copper(II) due to ligand-to-metal charge-transfer shown by the orbitals involved in this transition (Figure 5). In theoretical calculations, the analogous excitation was found at 295 nm with oscillator strength of 0.3198. The molecular orbitals involved in this transition are $108\alpha \rightarrow 110\alpha$.

The other band at 260 nm can be attributed to LMCT of copper dz^2 orbital and nitrate ligand interaction with 246 nm from $108\alpha \rightarrow 111\alpha$ with oscillator strength of 0.0505 (Figure 5). From theoretical results, at 533 nm a transition band almost totally (92.3%) from the frontier orbitals $108\beta \rightarrow 109\beta$ with oscillator strength of 0.0588. This band gives to the complex its characteristic green color.

5. Conclusion

This study shows that 2-acetylpyridine-benzoylhydrazone is suitable to afford a stable copper(II) complex. The successful synthesis of the complex and characterization may constitute a starting point to the development of new derivatives, which may move the structural and coordination chemistry toward a significant biological application.

DFT using plane wave and localized basis set calculations were performed. Theoretical calculations were very useful for understanding the details in the structure of the complex and demonstrated the importance of crystalline arrangement for the geometrical parameters and as aids to understand spectroscopic results. IEFPCM solvent study shows an important contribution for the obtained geometries and spectroscopic data. M06 and B3LYP present the best performance for this complex. The theoretical trigonality index of 0.02 was found (at M06 level). NNO donor ligand was determined using NBO charge population analysis and electrostatic potential isosurface. It was found that stabilization energy from NBO analyses interaction energies correlate well with the noncovalent $\pi\text{--}\pi$ interaction.

Supplementary material

The reference number CCDC 991639 contains the supplementary crystallographic data. Copies of the available material can be obtained free of charge on application to the Director, Cambridge Crystallographic Data Center, 12 Union Road, Cambridge CH21EZ, UK (Fax: +44-1223-336-033 or Email: deposit@ccdc.cam.ac.uk or <http://www.ccdc.cam.ac.uk>). In the Electronic Supplementary Material (ESM) we provide the theoretical (M06/LANL2DZ+6-31G(d,p)) data for $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{NO}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, and related experimental spectra.

Acknowledgements

We gratefully acknowledge the financial support by the CNPq, CAPES, FAPDF, FINATEC and DPP-UnB.

Disclosure statement

No potential conflict of interest was reported by the authors.

Funding

This work was supported by the CNPq, CAPES, FAPDF, FINATEC, DPP-UnB, and Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior.

References

- [1] M. Alagesan, N.S.P. Bhuvanesh, N. Dharmaraj. *Dalton Trans.*, **42**, 7210 (2013).
- [2] C.M. Armstrong, P.V. Bernhardt, P. Chin, D.R. Richardson. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **6**, 1145 (2003).
- [3] P.V. Bernhardt, P. Chin, P.C. Sharpe, D.R. Richardson. *Dalton Trans.*, **14**, 3232 (2007).
- [4] P.V. Bernhardt, M. Martínez. *J. Coord. Chem.*, **63**, 2619 (2010).
- [5] A.A.R. Despaigne, L.F. Vieira, I.C. Mendes, F.B. Costa, N.L. Speziali, H. Beraldo. *J. Braz. Chem. Soc.*, **21**, 1247 (2010).
- [6] D.S. Kalinowski, P.C. Sharpe, P.V. Bernhardt, D.R. Richardson. *J. Med. Chem.*, **51**, 331 (2008).
- [7] D.B. Lovejoy, D. Kalinowski, P.V. Bernhardt, D.R. Richardson. *Hemoglobin*, **30**, 93 (2006).
- [8] D.R. Richardson, E. Becker, P.V. Bernhardt. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **55**, 2102 (1999).
- [9] L. Ruiz-Azuara, M.E. Bravo-Gomez. *Curr. Med. Chem.*, **17**, 3606 (2010).
- [10] C.W. Schwietert, J.P. McCue. *Coord. Chem. Rev.*, **184**, 67 (1999).
- [11] S.J. Berners-Price, P.J. Sadler. *Coord. Chem. Rev.*, **151**, 1 (1996).
- [12] P. Kumar, B. Narasimhan. *Mini-Rev. Med. Chem.*, **13**, 971 (2013).
- [13] O.I. El-Sabbagh, H.M. Rady. *Eur. J. Med. Chem.*, **44**, 3680 (2009).
- [14] M. Alagesan, N.S.P. Bhuvanesh, N. Dharmaraj. *Dalton Trans.*, **43**, 6087 (2014).
- [15] T. Nasr, S. Bondock, M. Youns. *Eur. J. Med. Chem.*, **76**, 539 (2014).
- [16] A.A.R. Despaigne, F.B.D. Da Costa, O.E. Piro, E.E. Castellano, S.R.W. Louro, H. Beraldo. *Polyhedron*, **38**, 285 (2012).
- [17] S. Rollas, S. Küçükgülzel. *Molecules*, **12**, 1910 (2007).
- [18] T. Sedaghat, M. Yousefi, G. Bruno, H. Amiri Rudbari, H. Motamedi, V. Nobakht. *Polyhedron*, **79**, 88 (2014).
- [19] F. Wang, H. Yin, J. Cui, Y. Zhang, H. Geng, M. Hong. *J. Organomet. Chem.*, **759**, 83 (2014).
- [20] A.-M. Stadler, J. Harrowfield. *Inorg. Chim. Acta*, **362**, 4298 (2009).
- [21] F. Chimenti, E. Maccioni, D. Secci, A. Bolasco, P. Chimenti, A. Granese, S. Carradori, S. Alcaro, F. Ortuso, M. Yáñez, F. Orallo, R. Cirilli, R. Ferretti, F. La Torre. *J. Med. Chem.*, **51**, 4874 (2008).
- [22] R.N. Sharma, K.P. Sharma, S.N. Dixit. *Asian J. Chem.*, **22**, 7683 (2010).
- [23] R. Manikandan, P. Viswanathamurthi, M. Muthukumar. *Spectrochim. Acta, Part A*, **83**, 297 (2011).
- [24] H.H. Hosseini Monfared, S. Kheirabadi, N. Asghari Lalami, P. Mayer. *Polyhedron*, **30**, 1375 (2011).
- [25] M. Sutradhar, M.V. Kirillova, M.F.C. Guedes da Silva, C.-M. Liu, A.J.L. Pombeiro. *Dalton Trans.*, **42**, 16578 (2013).
- [26] S.Y. Yousef Ebrahimipour, I. Sheikhshoae, A. Crochet, M. Khaleghi, K.M. Fromm. *J. Mol. Struct.*, **1072**, 267 (2014).
- [27] P. Barbazán, R. Carballo, E.M. Vázquez-López. *Cryst. Eng. Commun.*, **9**, 668 (2007).
- [28] L.J. Batchelor, M. Sangalli, R. Guillot, N. Guihéry, R. Maurice, F. Tuna, T. Mallah. *Inorg. Chem.*, **50**, 12045 (2011).
- [29] Z. He, C. He, Z.-M. Wang, E.-Q. Gao, Y. Liu, C.-H. Yan. *Dalton Trans.*, 502 (2004).
- [30] S. Mondal, S. Naskar, A.K. Dey, E. Sinn, C. Eribal, S.R. Herron, S.K. Chattopadhyay. *Inorg. Chim. Acta*, **398**, 98 (2013).
- [31] S. Sen, P. Talukder, G. Rosair, S. Mitra. *Struct. Chem.*, **16**, 605 (2005).
- [32] V. Vrdoljak, J. Pisk, D. Agustin, P. Novak, J. Parlov Vuković, D. Matković-Čalogović. *New J. Chem.*, **38**, 6176 (2014).
- [33] A. Datta, N.-T. Chuang, Y.-S. Wen, J.-H. Huang, S.-C. Sheu. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **67**, m1388 (2011).
- [34] A. Ray, S. Banerjee, S. Sen, R.J. Butcher, G.M. Rosair, M.T. Garland, S. Mitra. *Struct. Chem.*, **19**, 209 (2008).
- [35] P.V. Bernhardt, G.J. Wilson, P.C. Sharpe, D.S. Kalinowski, D.R. Richardson. *J. Biol. Inorg. Chem.*, **13**, 107 (2008).
- [36] A.A.R. Despaigne, G.L. Parrilha, J.B. Izidoro, P.R.d. Costa, R.G.d. Santos, O.E. Piro, E.E. Castellano, W.R. Rocha, H. Beraldo. *Eur. J. Med. Chem.*, **50**, 163 (2012).
- [37] N. Nawar, N.M. Hosny. *Chem. Pharm. Bull.*, **47**, 944 (1999).
- [38] J. Patole, U. Sandbhor, S. Padhye, D.N. Deobagkar, C.E. Anson, A. Powell. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **13**, 51 (2003).
- [39] S.T. Chew, K.M. Lo, S.K. Lee, M.P. Heng, W.Y. Teoh, K.S. Sim, K.W. Tan. *Eur. J. Med. Chem.*, **76**, 397 (2014).
- [40] R. Pal, V. Kumar, A.K. Gupta, V. Beniwal, G.K. Gupta. *Med. Chem. Res.*, **23**, 4060 (2014).
- [41] S. Rodríguez-Hermida, C. Wende, A.B. Lago, R. Carballo, N. Kulak, E.M. Vázquez-López. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 5843 (2013).

- [42] C. Santini, M. Pellei, V. Gandin, M. Porchia, F. Tisato, C. Marzano. *Chem. Rev.*, **114**, 815 (2014).
- [43] M. Jamialahmadi, S.F. Tayyari, M.H. Habibi, M. Yazdanbakhsh, S. Kadkhodaei, R.E. Sammelson. *J. Mol. Struct.*, **985**, 139 (2011).
- [44] B.A.D. Neto, B.F.L. Viana, T.S. Rodrigues, P.M. Lalli, M.N. Eberlin, W.A. da Silva, H.C.B. de Oliveira, C.C. Gatto. *Dalton Trans.*, **42**, 11497 (2013).
- [45] L.F. Alves, R. Gargano, S.K.B. Alcanfor, L.A.S. Romeiro, J.B.L. Martins. *Chem. Phys. Lett.*, **516**, 162 (2011).
- [46] J.B.L. Martins, J.A. Durães, M.J.A. Sales, A.F.A. Vilela, G.M. e Silva, R. Gargano. *Int. J. Quantum Chem.*, **109**, 739 (2009).
- [47] SMART and SAINT. *Area Detector Control Integration Software*, Bruker Analytical X-ray Instruments Inc, Madison, WI, USA (1999).
- [48] G.M. Sheldrick. *SADABS, Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data*, University of Göttingen, Göttingen (1997).
- [49] G.M. Sheldrick. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, **64**, 112 (2008).
- [50] L.J. Farrugia. *J. Appl. Crystallogr.*, **30**, 565 (1997).
- [51] L.J. Farrugia. *J. Appl. Crystallogr.*, **45**, 849 (2012).
- [52] G. Kresse, J. Furthmüller. *Comput. Mater. Sci.*, **6**, 15 (1996).
- [53] G. Kresse, D. Joubert. *Phys. Rev. B*, **59**, 1758 (1999).
- [54] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais. *Phys. Rev. B*, **46**, 6671 (1992).
- [55] E. Cancès, B. Mennucci, J. Tomasi. *J. Chem. Phys.*, **107**, 3032 (1997).
- [56] Y. Yang, M.N. Weaver, K.M. Merz Jr. *J. Phys. Chem. A*, **113**, 9843 (2009).
- [57] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.J.A. Montgomery, J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox. *Gaussian 09, Revision A.02*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT (2009).
- [58] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs. *Chem. Phys. Lett.*, **256**, 454 (1996).
- [59] D. Jacquemin, V. Wathelet, E.A. Perpète, C. Adamo. *J. Chem. Theory Comput.*, **5**, 2420 (2009).
- [60] J.A. Durães, D.A. da Silva Filho, A.M. Ceschin, M.J.A. Sales, J.B.L. Martins. *J. Mol. Model.*, **20**, 2405 (2014).
- [61] S. Sen, S. Mitra, D.L. Hughes, G. Rosair, C. Desplanches. *Inorg. Chim. Acta*, **360**, 4085 (2007).
- [62] S. Sen, S. Mitra, D.L. Hughes, G. Rosair, C. Desplanches. *Polyhedron*, **26**, 1740 (2007).
- [63] R. Bikas, F. Sattari, B. Notash. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **68**, m132 (2012).
- [64] A. Datta, K. Das, Y.-M. Jhou, J.-H. Huang, H.M. Lee. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **67**, m123 (2011).
- [65] J.P. Foster, F. Weinhold. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7211 (1980).
- [66] C.C. Gatto, E.S. Lang, R.A. Burrow, U. Abram. *J. Braz. Chem. Soc.*, **17**, 1612 (2006).
- [67] Y. Zhao, D.G. Truhlar. *Acc. Chem. Res.*, **41**, 157 (2008).
- [68] K.E. Riley, B.T. Op't Holt, K.M. Merz Jr. *J. Chem. Theory Comput.*, **3**, 407 (2007).
- [69] A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G.C. Verschoor. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1349 (1984).
- [70] A.A. Recio Despaigne, J.G. Da Silva, A.C.M. Do Carmo, O.E. Piro, E.E. Castellano, H. Beraldo. *J. Mol. Struct.*, **920**, 97 (2009).
- [71] F. Langa, P. de la Cruz, J.L. Delgado, M.M. Haley, L. Shirtcliff, I. Alkorta, J. Elguero. *J. Mol. Struct.*, **699**, 17 (2004).
- [72] G. Tamasi, L. Chiasserini, L. Savini, A. Segà, R. Cini. *J. Inorg. Biochem.*, **99**, 1347 (2005).