

## 4

### Resultados e discussão – Parte II: *N*-isonicotinoil-2-hidroxi-3- $\{[(2\text{-hidroxibenzil})(2\text{-piridilmetil})\text{amino}]\text{-metil}\}$ -5-metilbenzaldeído hidrazona e seus complexos binucleares de cobre(II) com pontes exógenas acetato ou hidrox

#### 4.1

##### Caracterização do ligante não-simétrico *N*-isonicotinoil-2-hidroxi-3- $\{[(2\text{-hidroxibenzil})(2\text{-piridilmetil})\text{amino}]\text{-metil}\}$ -5-metilbenzaldeído hidrazona ( $H_3L2$ )

O ligante não-simétrico ( $H_3L2$ ) foi caracterizado por análise elementar, espectroscopia vibracional e análise termogravimétrica. Este composto teve ainda a sua estrutura determinada pela técnica de difração de raios X em monocristal. Cálculos computacionais foram utilizados para estudo comparativo com os dados cristalográficos e espectroscópicos. Os dados decorrentes dessas análises serão discutidos a seguir, com exceção do CHN, cujos resultados já foram abordados na parte experimental do trabalho.

##### 4.1.1

###### Estrutura cristalina

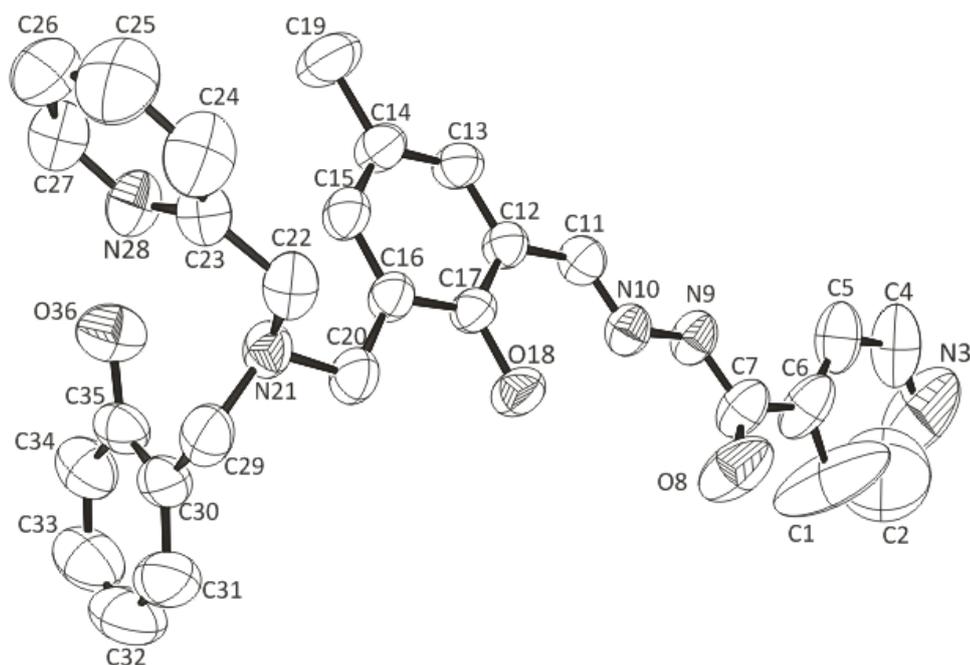
Na Figura 34, pode ser observada a estrutura do ligante  $H_3L2$ . A Tabela 11, apresenta alguns dados do cristal utilizado e outros relacionados com a coleta e o refinamento da estrutura. Distâncias e ângulos de ligação selecionados podem ser observados na Tabela 12.

**Tabela 11** - Seleção de dados cristalográficos para o ligante H<sub>3</sub>L2

	Ligante H <sub>3</sub> L2
Fórmula empírica	C <sub>28</sub> H <sub>27</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub>
Massa fórmula	481,6 g mol <sup>-1</sup>
Temperatura de coleta	293(2) K
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /n
Cela unitária	a/Å = 11,6003(4) b/Å = 10,4076(3) c/Å = 21,6243(7) β <sup>o</sup> = 102,300(3)
Volume da cela	2550,80(14) Å <sup>3</sup>
Z	4
Reflexões observadas [F <sub>o</sub> <sup>2</sup> >2σ(F <sub>o</sub> <sup>2</sup> )]	2428
Reflexões medidas / únicas	17087 / 6172
Parâmetros refinados	333
wR	0,1570
R(%)	5,25

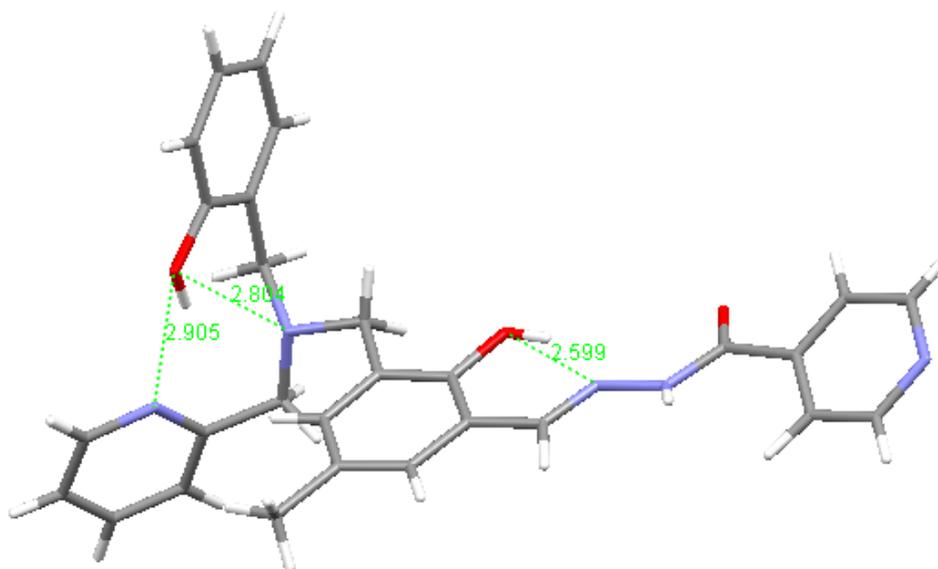
**Tabela 12** - Parâmetros geométricos selecionados para o ligante H<sub>3</sub>L2

Distâncias interatômicas (Å)	
O(18)–C(17)	1,362(2)
O(8)–C(7)	1,207(3)
N(10)–N(9)	1,378(2)
N(10)–C(11)	1,378(2)
N(21)–C(22)	1,464(3)
N(21)–C(29)	1,466(3)
N(21)–C(20)	1,461(3)
C(11)–C(12)	1,445(3)
C(16)–C(20)	1,508(3)
Ângulos (°)	
C(7)–N(9)–N(10)	119,5(2)
C(22)–N(21)–C(29)	111,5(2)
C(22)–N(21)–C(20)	112,4(2)
N(10)–C(11)–C(12)	121,3(2)
N(21)–C(20)–C(16)	113,0(2)



**Figura 34** - ORTEP para o ligante binucleante  $H_3L2$ , de fórmula molecular  $C_{28}H_{27}N_5O_3$ .

As conformações moleculares das unidades assimétricas na cela unitária do ligante  $H_3L2$  são influenciadas por ligações de hidrogênio intramoleculares envolvendo, como doadores de H, ambos os grupamentos fenol. Estão presentes interações de hidrogênio fracas,  $N(28)-O(36) = 2,906$  e  $N(21)-O(36) = 2,804$  Å, e média,  $N(10)-O(18) = 2,602$  Å. Cabe destacar que, dentre essas, as duas primeiras interações citadas constituem um caso pouco comum de ligações de hidrogênio bifurcadas, em que o mesmo átomo atua como doador de H para dois receptores diferentes (Figura 35). Na célula cristalina, as moléculas se agrupam aos pares e este arranjo é, em parte, estabilizado por ligações de hidrogênio intermoleculares que envolvem o nitrogênio da amida (doador de H) de uma molécula e o oxigênio fenólico O(36) de outra, que atua como receptor de H,  $N(9)-O(36) = 2,872$  Å. Um panorama geral das ligações de H presentes no cristal de  $H_3L2$  pode ser apreciado na Tabela 13.

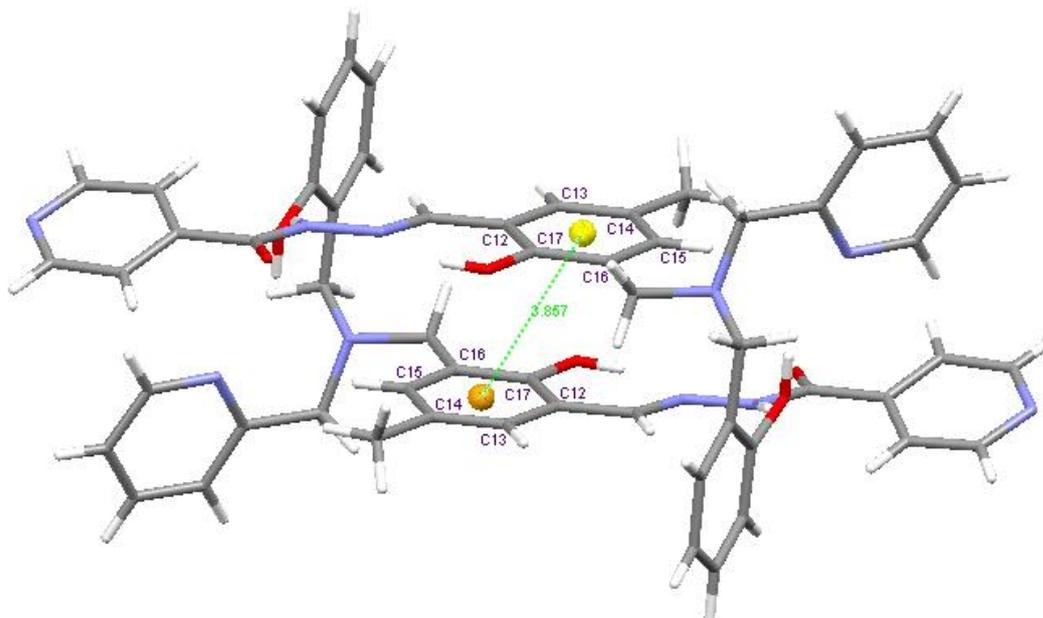


**Figura 35** - Ligações de hidrogênio intramoleculares presentes no cristal de  $H_3L2$ .

**Tabela 13.**- Geometria das ligações de hidrogênio no ligante  $H_3L2$  (Å, °)

	$D-H \cdots A$	$D-H$	$H-A$	$D-A$	$D-H \cdots A$
	O(18)–H(18)···N(10)	0,820	1,879	2,602(2)	145,90
$H_3L2$	O(36)–H(36)···N(21)	0,820	2,174	2,804(3)	133,63
	O(36)–H(36)···N(28)	0,820	2,173	2,906(3)	148,82
	N(9)–H(9)···O(36) <sup>i</sup>	0,84(2)	2,05(2)	2,872(3)	168(2)

Além de interações de hidrogênio intermoleculares, há também interações do tipo empacotamento  $\pi$  entre as moléculas de  $H_3L2$ , com distância centróide–centróide igual a 3,857 Å e distância interplanar de 3,461 Å (Figura 36).

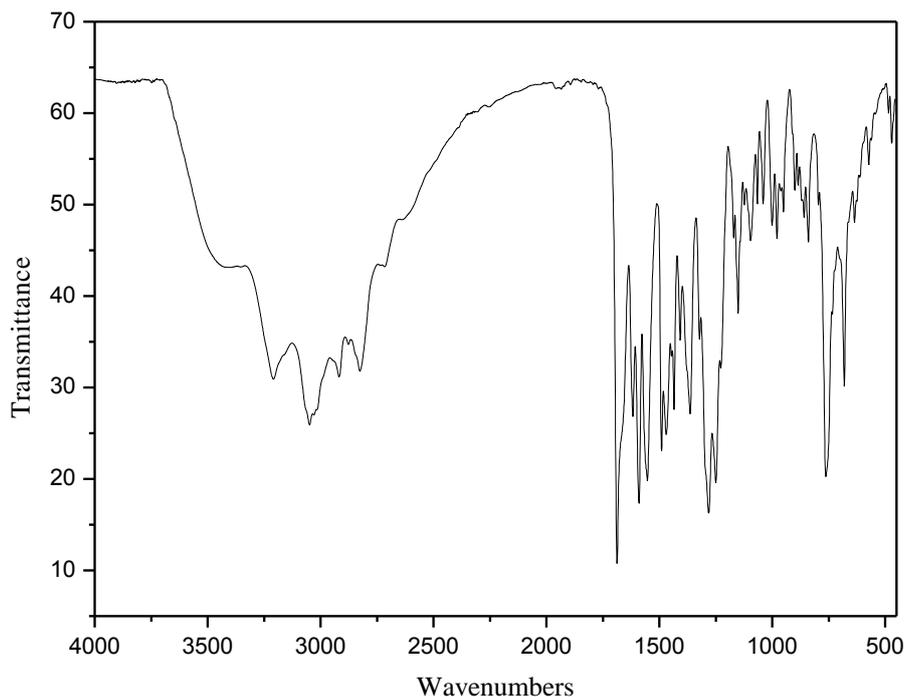


**Figura 36** - Interações do tipo empacotamento  $\pi$  presentes no cristal de  $H_3L2$ .

#### 4.1.2 Espectroscopia vibracional

O espectro de infravermelho de  $H_3L2$  pode ser observado na Figura 37. A seguir, uma listagem completa de todas as absorções referentes a esse ligante (F, banda forte; m, banda média; f, banda fraca; o, ombro):

**$H_3L2$ :** 3413 (m), 3352 (o), 3209 (m), 3049 (m), 2918 (m), 2877 (f), 2826 (m), 2738 (o), 2718 (o), 2634 (o), 2309 (f), 2254 (f), 1957 (f), 1936 (f), 1894 (f), 1847 (f), 1770 (f), 1687 (F), 1618 (m), 1591 (F), 1554 (F), 1490 (m), 1469 (m), 1436 (m), 1408 (m), 1365 (m), 1321 (o), 1282 (F), 1250 (F), 1229 (o), 1170 (o), 1152 (m), 1123 (f), 1096 (f), 1067 (f), 1040 (f), 1001 (f), 979 (f), 952 (f), 900 (f), 884 (o), 860 (f), 841 (f), 761 (F), 682 (m), 636 (f), 613 (o), 573 (f), 542 (f), 485 (f), 470 (f)  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 37** - Espectro vibracional do ligante  $H_3L2$  (amostragem: pastilha de KBr).

As frequências associadas às vibrações de estiramento O–H (fenol) e N–H (amida) aparecem em  $3413$  e  $3209\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Na faixa entre  $2950$  e  $2800\text{ cm}^{-1}$ , há bandas características de estiramentos assimétricos e simétricos dos grupamentos metila, presente no anel central, e metileno, que são observados em  $2918$ ,  $2877$  e  $2826\text{ cm}^{-1}$ .

O espectro do ligante  $H_3L2$  mostra, ainda, a presença de três vibrações relacionadas à amida, que aparecem como bandas finas e intensas em  $1687\text{ cm}^{-1}$  (amida I),  $1554\text{ cm}^{-1}$  (amida II) e  $1282\text{ cm}^{-1}$  (amida III).

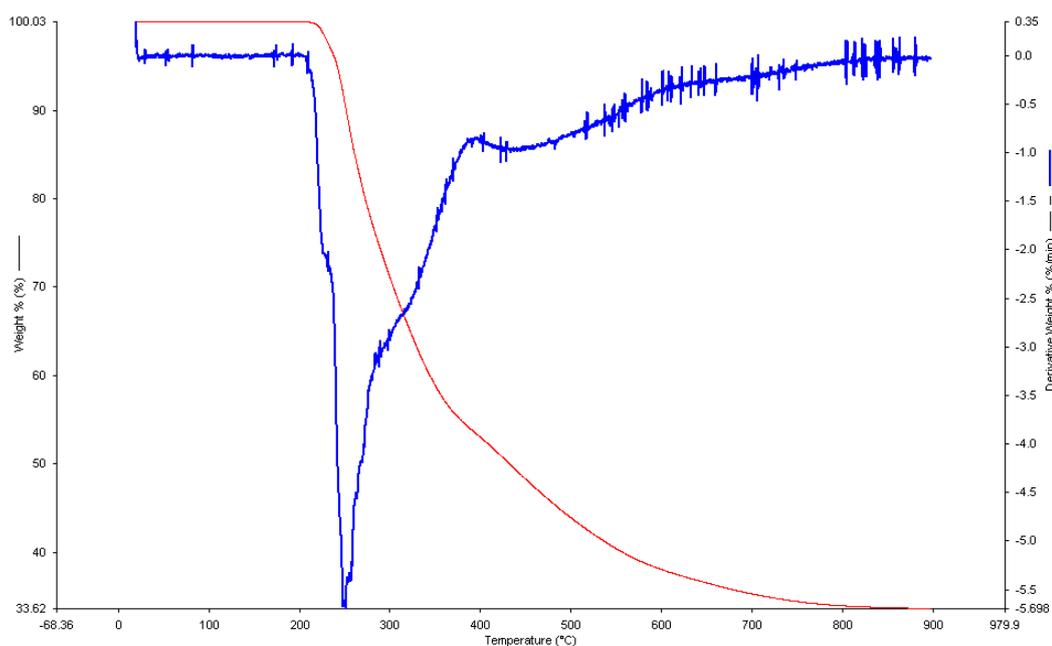
A absorção observada em  $1618\text{ cm}^{-1}$  encontra-se associada à vibração de estiramento C=N da imina. Esta banda, ausente nos espectros dos precursores, é um forte indicativo da formação do ligante. Já as bandas resultantes da interação entre a deformação angular de C–O–H e o estiramento C–O dos grupos fenol são observadas em  $1365\text{ cm}^{-1}$  e  $1250\text{ cm}^{-1}$ .

### 4.1.3 Análise termogravimétrica

As etapas de decomposição do ligante  $H_3L2$  correspondentes, bem como a massa por mol de composto perdida em cada uma delas e as possíveis atribuições são apresentadas na Tabela 14. A curva termogravimétrica do ligante  $H_3L2$  pode ser observada na Figura 38.

**Tabela 14** - Análise termogravimétrica do ligante  $H_3L2$

Etapa	$\Delta T$ (°C)	Perda	Massa Exp. (Calc.)	Atribuições (fragmentos)
1	200-395	46,77%	225,24 (230,29)	-
2	395-800	19,61%	94,39 (93,14)	-

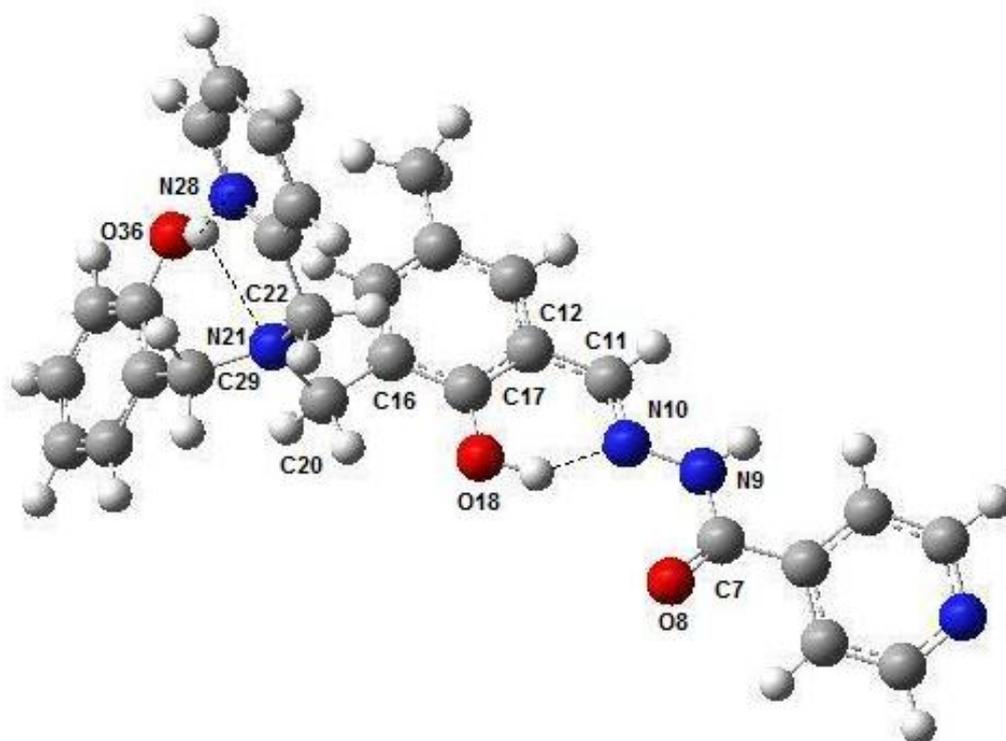


**Figura 38** - Curva termogravimétrica (TG, vermelho) e primeira derivada (DTG, azul) do ligante  $H_3L2$ . Atmosfera: nitrogênio; taxa de aquecimento:  $10,00 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$ .

O processo de decomposição térmica do ligante  $H_3L2$  ocorreu em duas etapas. A primeira delas inicia-se logo após a fusão da amostra, a  $200 \text{ } ^\circ\text{C}$ , e, assim, conclui-se que  $H_3L2$  é termicamente menos estável que  $H_3L1$ , cuja decomposição propriamente dita só começa a partir dos  $300 \text{ } ^\circ\text{C}$ . Essa primeira etapa, que acaba em  $395 \text{ } ^\circ\text{C}$ , é bastante complexa e parece envolver diferentes eventos térmicos que ocorrem simultaneamente, como pode ser inferido pela natureza da curva DTG.

#### 4.1.4 Cálculos de modelagem computacional

Com o objetivo de auxiliar na atribuição dos modos vibracionais do ligante  $H_3L2$ , foram realizados cálculos de otimização em fase gasosa para a obtenção de parâmetros estruturais e espectroscópicos (frequências fundamentais) a partir da conformação mais estável para esse ligante. A abordagem seguida foi a mesma utilizada para o ligante  $H_3L1$ , em que um processo iterativo de cálculo e posterior comparação desses resultados com os dados cristalográficos e espectroscópicos experimentais, nos permitiu atribuir de forma mais exata as bandas observadas no espectro vibracional de  $H_3L2$ . A estrutura em fase gasosa otimizada para o ligante é mostrada na Figura 39, enquanto os dados relacionados às principais bandas no IV, distâncias e ângulos de ligação dos átomos envolvidos na coordenação são listados nas Tabelas 15 e 16.



**Figura 39.**- Estrutura em fase gasosa otimizada para o ligante  $H_3L2$  (nível de teoria usado: B3LYP/6-31G). Os principais átomos encontram-se numerados.

**Tabela 15.** - Principais bandas no IV, experimentais e teóricas, para o ligante H<sub>3</sub>L2

Banda	Valor experimental (cm <sup>-1</sup> )	Valor teórico (cm <sup>-1</sup> )
v(O–H) fenol	3413	3058
v(N–H) <sub>amida</sub>	3209	3406
v(C=O)	1687	1634
v(C=N) imina	1618	1603
δ(C–O–H) fenol	1365	1380
v(C–O) <sub>fenol</sub>	1250	1242

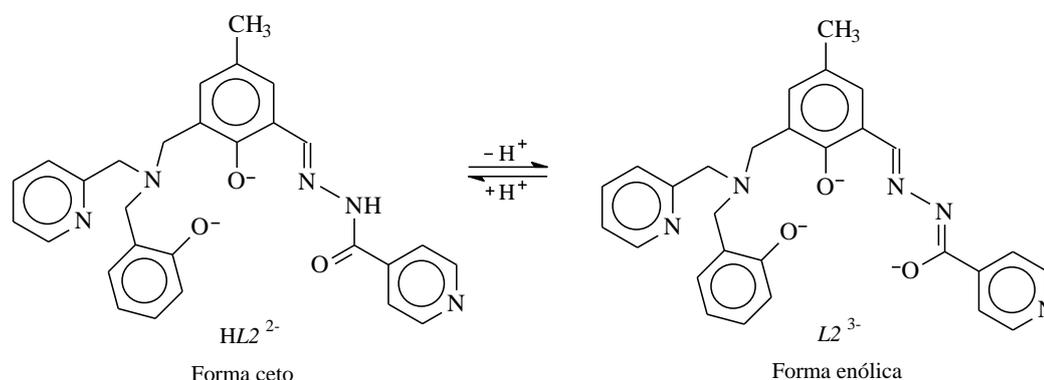
**Tabela 16** - Principais distâncias e ângulos de ligação calculados para o ligante H<sub>3</sub>L2 em fase gasosa. Valores experimentais, obtidos pela técnica de difração de raios X, também são incluídos

Distâncias interatômicas (Å)	Estrutura de raios X	B3LYP/6-31G
O(18)–C(17)	1,362(2)	1,372
O(8)–C(7)	1,207(3)	1,246
N(10)–N(9)	1,378(2)	1,375
N(10)–C(11)	1,378(2)	1,303
N(21)–C(22)	1,464(3)	1,459
N(21)–C(29)	1,466(3)	1,480
N(21)–C(20)	1,461(3)	1,479
C(11)–C(12)	1,445(3)	1,446
C(16)–C(20)	1,508(3)	1,517
N(21)···O(36)	2,804(3)	3,025
N(28)···O(36)	2,906(3)	2,713
N(10)···O(18)	2,602(2)	2,606
Ângulos de ligação (°)	Estrutura de raios-X	B3LYP/6-31G

C(7)–N(9)–N(10)	119,5(2)	119,62
C(22)–N(21)–C(29)	111,5(2)	114,87
C(22)–N(21)–C(20)	112,4(2)	113,84
N(10)–C(11)–C(12)	121,3(2)	121,12
N(21)–C(20)–C(16)	113,0(2)	112,31

Ao se comparar a estrutura calculada em fase gasosa com aquela obtida por cristalografia de raios X, pode-se constatar que ambas são, de fato, muito similares. Os parâmetros estruturais decorrentes do cálculo também se encontram em ótima concordância com os medidos a partir do cristal. Isto significa que o modelo teórico utilizado descreve bem o ligante em estudo e, assim, as atribuições espectroscópicas feitas com base nos cálculos DFT são completamente validadas. Até a relativamente complexa rede de ligações de H intramoleculares presente em  $H_3L2$  foi prevista pela teoria: as distâncias de interação envolvendo os átomos N(21)···O(36) (3,025 Å), N(28)···O(36) (2,713 Å) e N(10)···O(18) (2,606 Å) estão em bom acordo com os valores experimentais. Em todos os casos, os átomos de oxigênio dos grupos fenol atuam como doadores de hidrogênio e os respectivos átomos de nitrogênio (de amina, piridínico e imínico), como aceptores de H.

No ligante  $H_3L2$ , os grupamentos fenol são mais ácidos que a hidrazona. Assim, considerando-se que os fenóis já se encontram desprotonados, o ligante pode coordenar-se nas formas ceto (com o grupo hidrazônico protonado,  $HL2^{2-}$ ) ou enólica (totalmente desprotonado,  $L2^{3-}$ ), como pode ser visto na Figura 40.



**Figura 40.-** Formas de coordenação do ligante  $H_3L2$ .

## 4.2

### Caracterização dos complexos binucleares de cobre(II), (3) e (4)

Os compostos de coordenação  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})(\text{L}2)] \cdot 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  (**3**) e  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{HL}2)]\text{ClO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (**4**) foram caracterizados através de análise elementar de CHN, ICP-OES, espectroscopia vibracional, TG / DTG e EPR. As estruturas propostas para os complexos foram otimizadas em fase gasosa por meio de cálculos DFT. A abordagem seguida foi a mesma utilizada para o ligante  $\text{H}_3\text{L}2$ . Os dados decorrentes dessas análises serão discutidos a seguir, com exceção da análise elementar e da determinação das porcentagens de Cu, cujos resultados já foram tratados na parte experimental do trabalho.

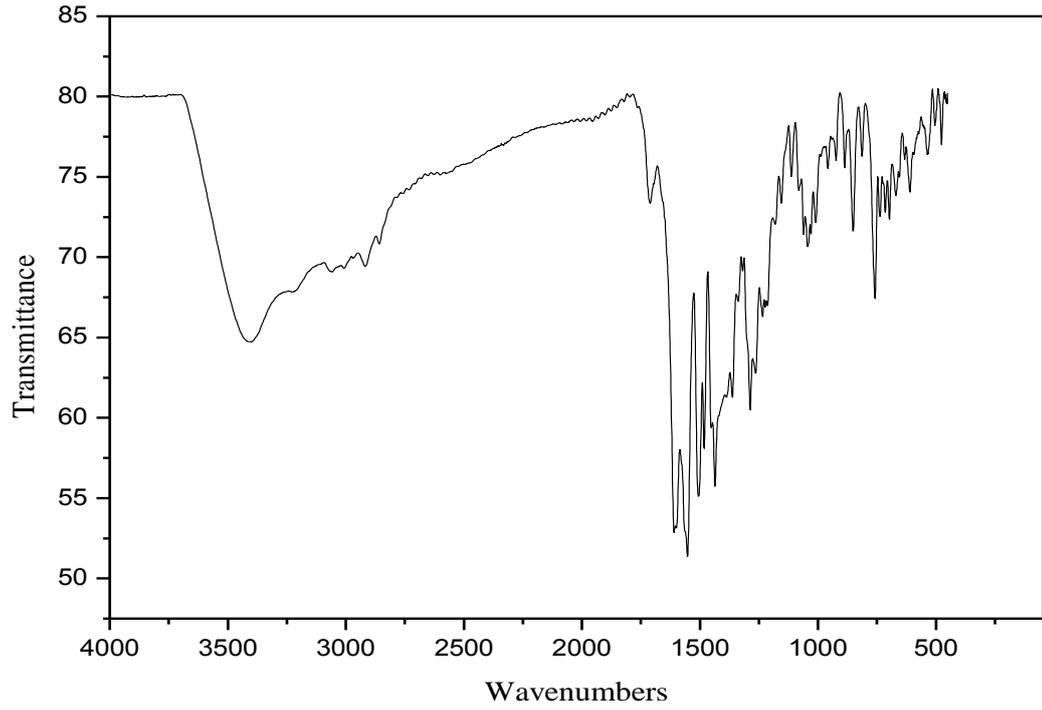
#### 4.2.1

##### Espectroscopia vibracional

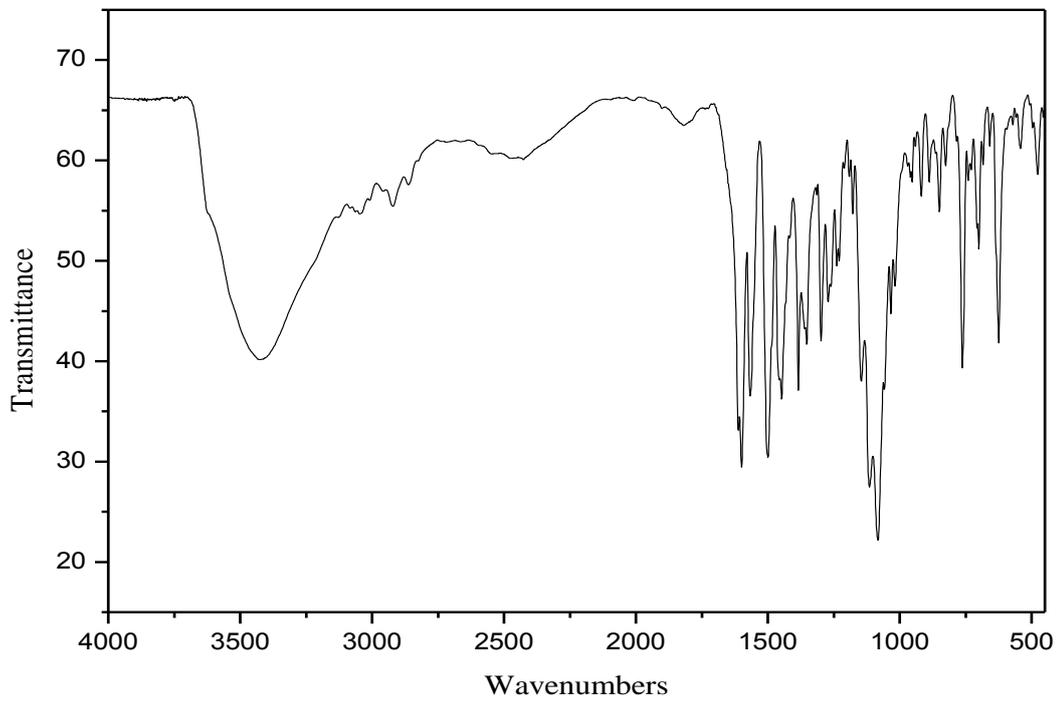
Os espectros de infravermelho dos compostos **3** e **4** podem ser observados nas Figuras 41 e 42, respectivamente. Em ambos os espectros, são observadas as bandas características do ligante. Entretanto, os padrões de absorção não são idênticos para **3** e **4**. No caso de **3**, são observadas também bandas relacionadas à presença do íon acetato. Já em **4**, uma banda intensa situada em  $1083 \text{ cm}^{-1}$  denota a presença de perclorato no composto. A seguir, uma listagem completa de todas as absorções referentes a esses complexos (F, banda forte; m, banda média; f, banda fraca; o, ombro):

**Composto 3:** 3403 (m), 3226 (o), 3061 (f), 3007 (f), 2967 (f), 2917 (f), 2860 (f), 2599 (f), 1955 (f), 1711(f), 1605 (F), 1554 (F), 1506 (F), 1483 (m), 1436 (F), 1389 (o), 1364 (m), 1340 (o), 1287 (m), 1267 (m), 1235 (m), 1219 (o), 1184 (f), 1156 (f), 1112 (f), 1079 (o), 1058 (o), 1042 (f), 1010 (f), 958 (f), 925 (f), 886 (f), 852 (f), 814 (f), 760 (m), 737 (f), 715 (f), 698 (f), 669 (f), 631 (o), 611 (f), 535 (f), 503 (f), 477 (f), 456 (f)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Composto 4:** 3625 (o), 3428 (m), 3125 (o), 3044 (f), 2921 (f), 2862 (f), 1819 (f), 1611 (F), 1599 (F), 1567 (m), 1500 (F), 1485 (o), 1457 (m), 1448 (m), 1432 (o), 1417 (o), 1384 (m), 1360 (o), 1352 (m), 1298 (m), 1272 (m), 1261 (o), 1239 (f), 1230 (f), 1178 (f), 1146 (m), 1115 (F), 1083 (F), 1058 (o), 1034 (m), 1018 (m), 953 (f), 918 (f), 888 (f), 850 (f), 826 (f), 763 (m), 741 (f), 700 (f), 659 (f), 625 (m), 542 (f), 477 (f)  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 41.**- Espectro vibracional do composto **3** (amostragem: pastilha de KBr).



**Figura 42** - Espectro vibracional do composto **4** (amostragem: pastilha de KBr).

Em ambos os complexos são observadas bandas de intensidade média na região de  $3400\text{ cm}^{-1}$ , que estão associadas aos estiramentos  $\nu(\text{O-H})$  das águas de coordenação ( $3403$  e  $3428\text{ cm}^{-1}$  para os compostos **3** e **4**, respectivamente).

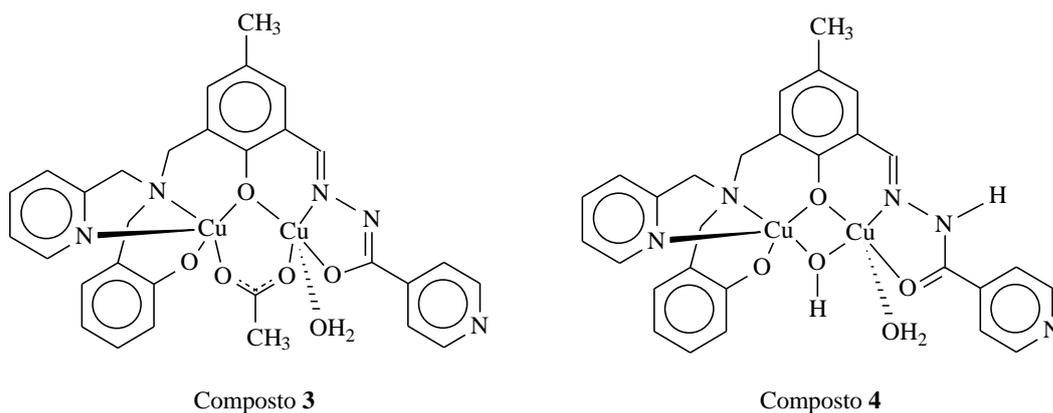
O desaparecimento, no composto **3**, da banda de estiramento  $\nu(\text{N-H})$  de amida presente no espectro do ligante livre em  $3209\text{ cm}^{-1}$ , sugere que o ligante se coordenou na sua forma enólica  $L2^{3-}$ . Já para o composto **4**, a banda referente ao estiramento  $\nu(\text{N-H})$  de amida aparece em  $3125\text{ cm}^{-1}$ , indicando que, neste caso, o ligante se coordena na forma ceto. As demais vibrações relacionadas à amida são observadas em  $1611\text{ cm}^{-1}$  (amida I),  $1567\text{ cm}^{-1}$  (amida II) e  $1298\text{ cm}^{-1}$  (amida III). Estas vibrações não estão presentes no espectro de **3**, uma vez que, nele, o ligante se coordena na forma enólica.

A frequência associada ao estiramento  $\nu(\text{C=N})$  da função imina pode ser observada numa banda intensa em  $1605\text{ cm}^{-1}$  no composto **3** e  $1599\text{ cm}^{-1}$ , em **4**.

As principais diferenças observadas nos espectros desses compostos estão relacionadas com as diferentes pontes (acetato ou hidróxido) formadas em cada um deles e com a absorção referente ao contra-íon perclorato, que aparece como uma banda larga centrada em  $1083\text{ cm}^{-1}$  no composto **4**.

No composto **3**, as bandas observadas em  $1554$  e  $1436\text{ cm}^{-1}$ , ausentes no espectro do ligante não coordenado, encontram-se associadas às vibrações de estiramento assimétrico e simétrico,  $\nu_{\text{ass}}(\text{COO})$  e  $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ , do ânion carboxilato coordenado em ponte, na forma bidentada ( $\Delta = 118\text{ cm}^{-1}$ ) [52, 53, 54]. Já o composto **4** apresenta uma vibração (ombro) em  $3625\text{ cm}^{-1}$  referente à frequência associada ao estiramento  $\nu(\text{O-H})$  da ponte hidróxido.

Assim, propõe-se que, em **3**, o ligante, binucleante, coordene-se de forma completamente desprotonada ( $L2^{3-}$ ) a dois íons cobre(II). Já em **4**, a desprotonação ocorre parcialmente ( $HL2^{2-}$ ), mantendo-se o braço derivado de isoniazida na sua forma ceto. O átomo de oxigênio do grupo fenólico central, desprotonado, atua como ponte endógena entre os metais. Cada um dos complexos teria, por sua vez, uma ponte exógena acetato (ligado através de seus dois oxigênios) ou hidróxido e uma molécula de água completando a esfera de coordenação ( $\text{NC}=5$ ) dos íons cobre(II), conforme mostrado na Figura 43.



**Figura 43.**- Estruturas propostas para os compostos **3** e **4**.

#### 4.2.2 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica permitiu confirmar a presença de moléculas de água de coordenação e hidratação, sugeridas pela análise elementar. Devido à complexidade da sua curva TG, não foi possível fazer atribuições dos processos de termodecomposição para **3** acima de 240 °C. Já no caso de **4**, a decomposição “explosiva” do contra-íon perclorato levou a uma grande perda de massa repentina e, assim, impediu a análise dos dados a partir de 295 °C.

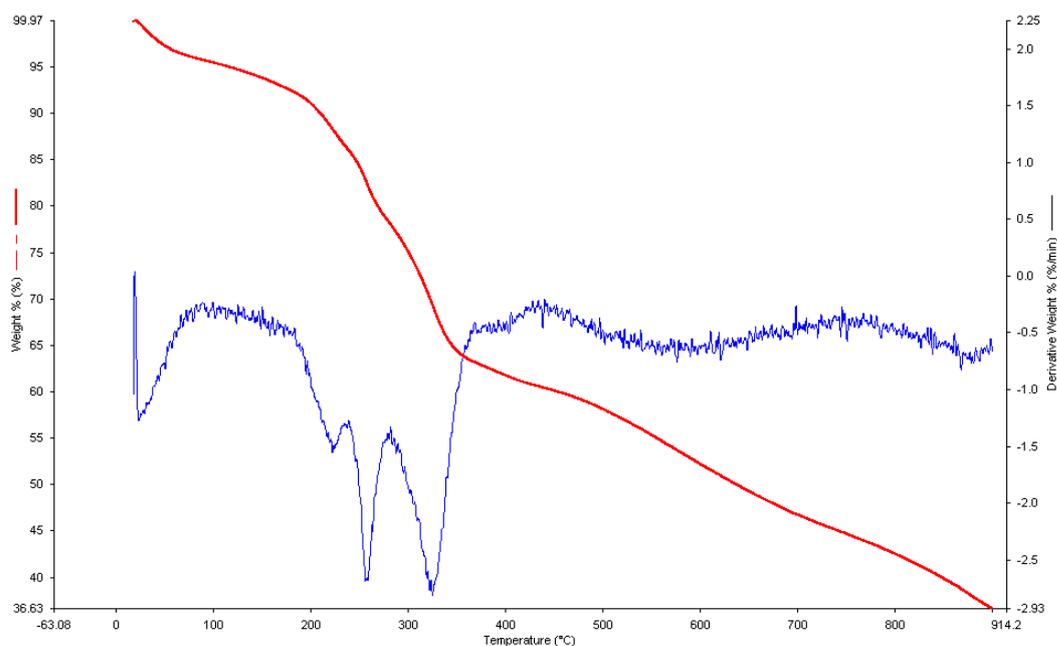
Nas tabelas 17 e 18, estão as etapas de decomposição correspondentes, bem como a massa perdida, por mol de complexo, em cada uma delas. As Figuras 44 e 45 apresentam as curvas termogravimétricas dos compostos **3** e **4**, respectivamente.

**Tabela 17.** - Análise termogravimétrica do composto 3

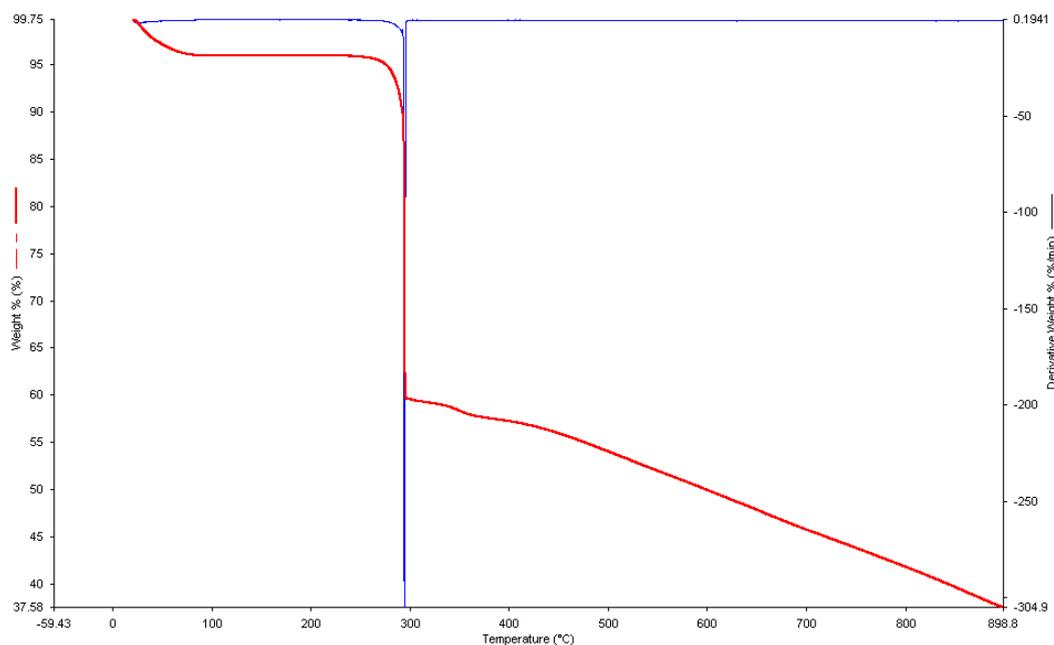
Etapa	$\Delta T$ (°C)	Perda	Massa Exp. (Calc.)	Atribuições (fragmentos)
1	30-95	4,19%	29,73 (27,03)	1½ H <sub>2</sub> O
2	95-240	9,75%	69,17 (60,06)	H <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> C=C=O
3	240-285	8,34%	59,17	-
4	285-370	14,59%	103,51	-
5	370-440	2,74%	19,44	-
6	440-750	15,55%	110,32	-
7	750-900	8,07%	57,25	-

**Tabela 18.** - Análise termogravimétrica do composto 4

Etapa	$\Delta T$ (°C)	Perda	Massa Exp. (Calc.)	Atribuições (fragmentos)
1	30-95	3,91%	30,38 (36,04)	2 H <sub>2</sub> O
2	295	-	-	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (decomposição)



**Figura 44** - Curva termogravimétrica (TG, vermelho) e primeira derivada (DTG, azul) do composto **3**. Atmosfera: nitrogênio; taxa de aquecimento: 10,00 °C min<sup>-1</sup>.



**Figura 45** - Curva termogravimétrica (TG, vermelho) e primeira derivada (DTG, azul) do composto **4**. Atmosfera: nitrogênio; taxa de aquecimento: 10,00 °C min<sup>-1</sup>.

O processo de decomposição térmica de **3** ocorreu em sete etapas. A curva TG mostra que, no intervalo 30-95 °C, ocorreu a perda de massa correspondente a 29,73 g por mol de complexo, valor este próximo ao da massa de 1½ moléculas de água de hidratação (27,03 g). Na segunda etapa, entre 95-240 °C, houve uma perda de massa de 69,17-g por mol de

complexo, que pode ser atribuída à saída de uma molécula de água de coordenação e à decomposição da ponte acetato em uma molécula de etilenona e um íon hidróxido, o qual fica como ponte entre os metais.

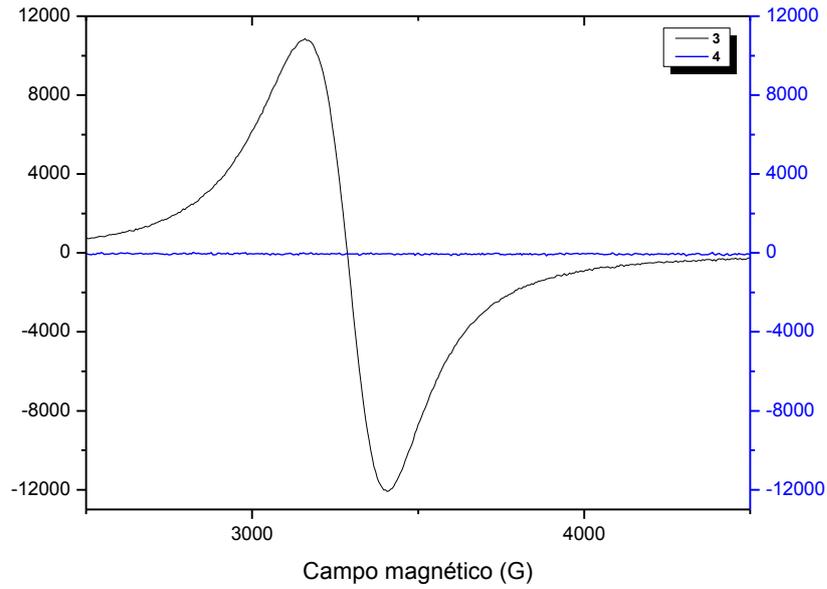
O processo de decomposição do composto **4** ocorreu em duas etapas. A curva TG mostra que, no intervalo 30-95 °C, ocorreu uma perda de massa que corresponde a 39,82 g.por mol de complexo, um valor próximo à massa de duas moléculas de água de hidratação (36,04 g). O segundo evento, a 295 °C, envolve a decomposição “explosiva” do contra-íon perclorato.

### 4.2.3

#### **Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica**

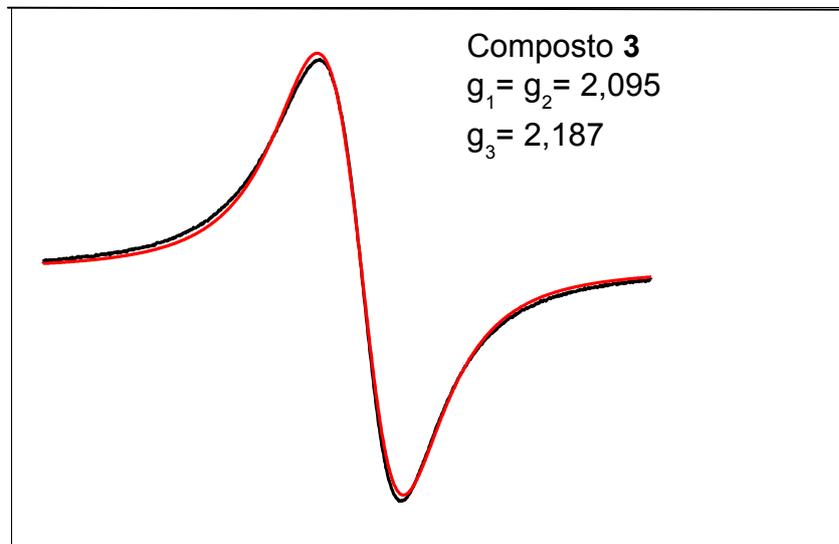
Foi realizado o estudo de EPR no estado sólido, à temperatura ambiente, para os compostos **3** e **4** (Figura 46) É possível observar uma nítida diferença entre **3** e **4**, uma vez que **3** apresenta um espectro axial, enquanto **4** é silencioso ao EPR. Isto se deve à presença da ponte hidróxido em **4**, que faz com que os spins dos elétrons desemparelhados de cada centro metálico apresentem forte acoplamento antiferromagnético, tornando o composto em questão diamagnético.

Outro fato a ser considerado é que, no composto **3**, os íons cobre(II) estão muito mais desacoplados do que em **1**, o que deve estar relacionado ao diferente modo de coordenação da ponte exógena acetato nesses complexos, que leva a uma distância Cu(1)···Cu(2) igual a 3,459 Å em **3** (esse valor é de 3,118 Å para **1**, como descrito no capítulo 3 deste trabalho).



**Figura 46** - Espectros de EPR dos compostos **3** e **4** no estado sólido à temperatura ambiente.

O espectro de EPR do composto **3** apresenta simetria axial (Figura 47), com  $g_3 > g_1 = g_2 > 2$ , o que é sugestivo de uma geometria de pirâmide de base quadrada [58].



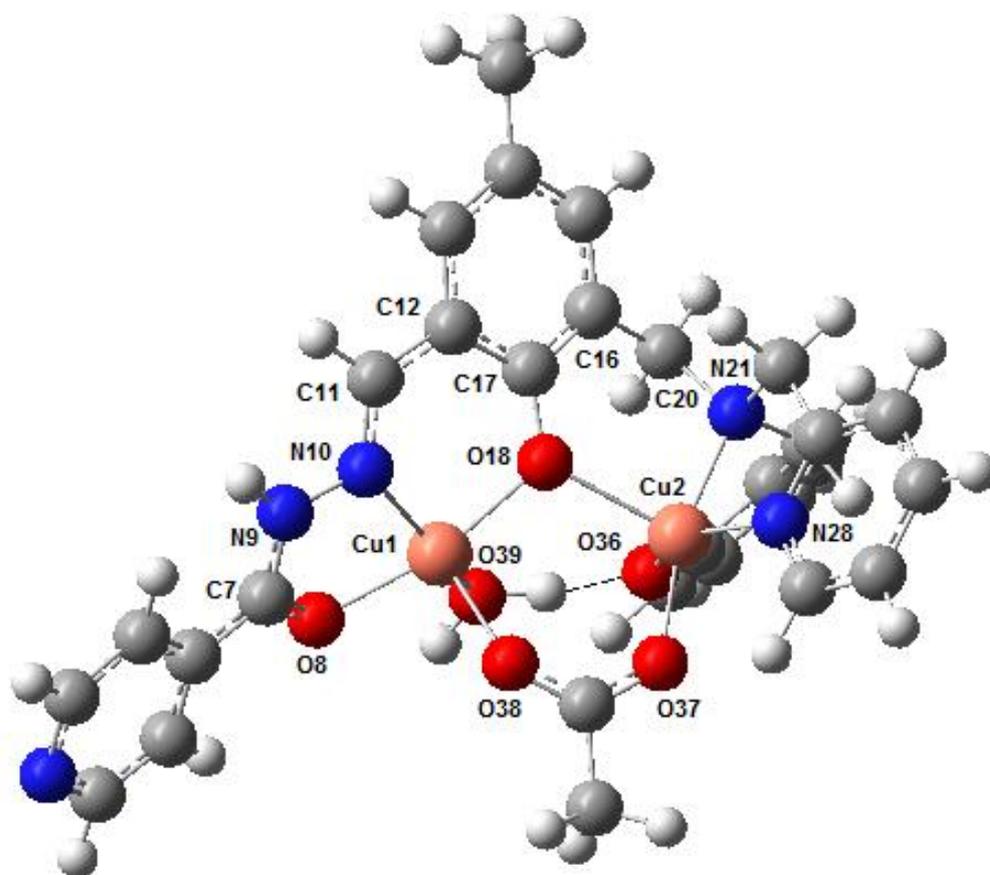
**Figura 47** - Espectro de EPR experimental (preto) e simulado (vermelho) para **3**.

#### 4.2.4

#### Cálculos de modelagem computacional

Com o objetivo de auxiliar na elaboração de uma proposta estrutural para os complexos **3** e **4**, foram realizados cálculos de otimização em fase gasosa, para a obtenção de parâmetros estruturais a partir das conformações mais estáveis para esses compostos. A abordagem seguida foi a mesma utilizada para o ligante  $H_3LI$ , em que um processo iterativo de cálculo e posterior comparação dos espectros vibracionais simulados e experimentais permitiu decidir qual a melhor estrutura / conformação para cada complexo.

As estruturas em fase gasosa otimizadas para os compostos **3** e **4** são mostradas nas Figuras 48 e 49 e os dados relacionados às principais bandas teóricas e experimentais, distâncias e ângulos de ligação dos átomos envolvidos na coordenação são listados nas Tabelas 19, 20, 21 e 22.



**Figura 48.** Estrutura otimizada para **3** [nível de teoria usado: B3LYP/6-31G].

**Tabela 19.** - Principais bandas de infravermelho experimental e teórico para **3**

Banda	Valor experimental (cm <sup>-1</sup> )	Valor teórico (cm <sup>-1</sup> )
$\nu(\text{O-H})$ H <sub>2</sub> O coordenada	3403	3653
$\nu(\text{C=N})$ imina	1605	1547
$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ acetato	1554	1518
$\delta(\text{H-O-H})$ H <sub>2</sub> O coordenada	1506	1587
$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ acetato	1436	1358
$\nu(\text{C-O})$ forma enólica	1389	1426

**Tabela 20.** - Principais comprimentos e ângulos de ligação calculados para **3**

Distâncias interatômicas (Å)	B3LYP/6-31G
O(8)–C(7)	1,305
C(7)–N(9)	1,328
N(9)–N(10)	1,374
N(10)–C(11)	1,324
C(11)–C(12)	1,436
O(8)–Cu(1)	2,008
N(10)–Cu(1)	1,976
O(18)–Cu(1)	2,011
O(38)–Cu(1)	2,158
O(39)–Cu(1)	2,003
C(16)–C(20)	1,508
C(20)–N(21)	1,509
O(18)–Cu(2)	2,234
O(37)–Cu(2)	1,956

O(36)–Cu(2)	1,975
N(21)–Cu(2)	2,055
N(28)–Cu(2)	2,031
O(39).....O(36)	2,526

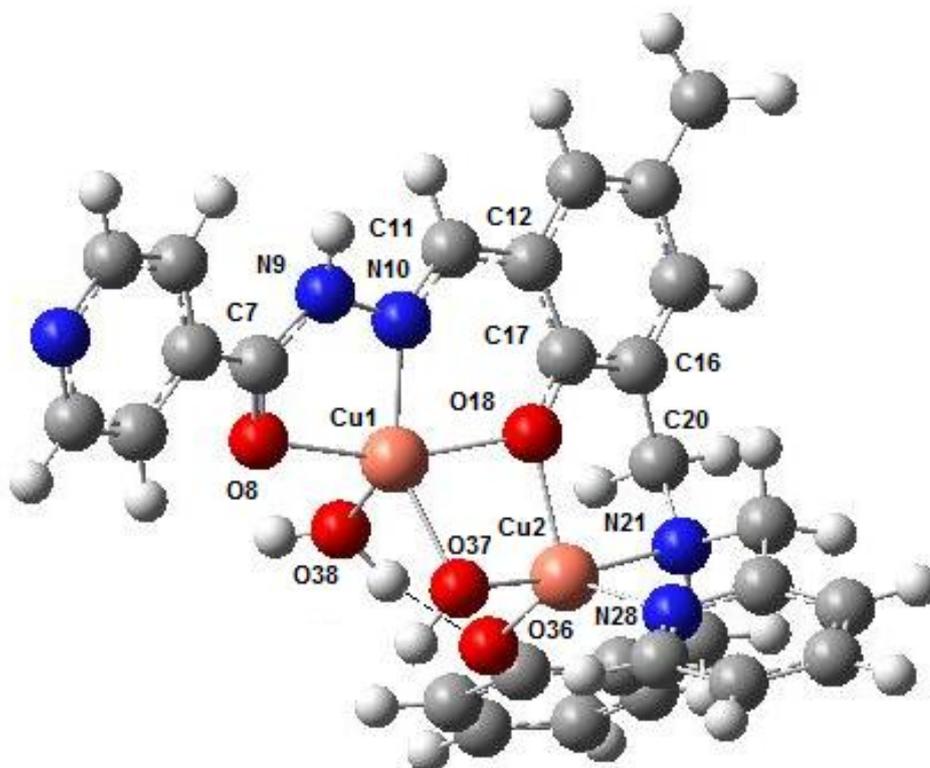
---

Ângulos (°)

---

Cu(1)–O(18)–Cu(2)	109,06
O(18)–Cu(1)–O(38)	95,67
N(10)–Cu(1)–O(8)	80,39
N(10)–Cu(1)–O(18)	87,84
O(8)–Cu(1)–O(38)	94,61
N(10)–Cu(1)–O(38)	114,16
O(18)–Cu(1)–O(8)	166,79
N(10)–Cu(1)–O(39)	149,05
O(18)–Cu(2)–O(37)	105,32
N(21)–Cu(2)–N(28)	81,99
O(36)–Cu(2)–N(21)	90,59
O(37)–Cu(2)–N(28)	89,09
O(18)–Cu(2)–N(28)	115,95
N(21)–Cu(2)–O(37)	165,08
O(36)–Cu(2)–N(28)	146,82
O(18)–Cu(2)–O(36)	96,14
O(36)–Cu(2)–O(37)	90,37

---



**Figura 49.**- Estrutura otimizada para **4** [nível de teoria usado: B3LYP/6-31G].

**Tabela 21.**- Principais bandas de infravermelho experimental e teórico para **4**

Banda	Valor experimental (cm <sup>-1</sup> )	Valor teórico (cm <sup>-1</sup> )
v(O-H) ponte	3625	3551
v(O-H) H2O coordenada	3428	2946
v(N-H)	3125	3468
v(C=O)	1611	1598
v (C=N) imina	1599	1548
δ(H-O-H) H2O coordenada	1500	1580

**Tabela 22.** - Principais comprimentos e ângulos de ligação calculados para **4**

Distâncias interatômicas (Å)	B3LYP/6-31G
O(8)–C(7)	1,284
C(7)–N(9)	1,371
N(9)–N(10)	1,398
N(10)–C(11)	1,327
C(11)–C(12)	1,435
O(8)–Cu(1)	2,072
N(10)–Cu(1)	1,979
O(18)–Cu(1)	2,067
O(37)–Cu(1)	2,032
O(38)–Cu(1)	2,172
C(16)–C(20)	1,516
C(20)–N(21)	1,511
O(18)–Cu(2)	2,029
O(37)–Cu(2)	1,935
O(36)–Cu(2)	1,990
N(21)–Cu(2)	2,069
N(28)–Cu(2)	2,030
O(38)···O(36)	2,637
Ângulos (°)	
Cu(1)–O(18)–Cu(2)	92,911
Cu(2)–O(37)–Cu(1)	96,924
N(10)–Cu(1)–O(8)	79,841
O(18)–Cu(1)–O(37)	79,813
N(10)–Cu(1)–O(18)	82,601
O(8)–Cu(1)–O(37)	114,664

O(18)–Cu(1)–O(8)	162,437
O(18)–Cu(1)–O(37)	141,426
O(18)–Cu(2)–O(37)	83,067
N(21)–Cu(2)–N(28)	82,521
O(18)–Cu(2)–N(21)	89,985
O(37)–Cu(2)–N(28)	95,917
N(21)–Cu(2)–O(37)	171,815
O(36)–Cu(2)–N(28)	135,500
O(18)–Cu(2)–O(36)	113,252
O(36)–Cu(2)–O(37)	92,394
O(18)–Cu(2)–N(28)	111,129

---

As estruturas calculadas para os compostos **3** e **4** mostram dois centros pentacoordenados de Cu, os quais se encontram ligados em ambos os complexos por uma ponte endógena fenólica. Em **3** pode-se observar, ainda, uma ponte de carboxilato coordenada na forma bidentada. Já em **4**, há uma ponte exógena de hidróxido. No composto **3**, ambos os centros metálicos possuem uma geometria de pirâmide de base quadrada distorcida, com o parâmetro de Addison de [ $\tau(\text{Cu1})= 0.29$ ;  $\tau(\text{Cu2})= 0.30$ ] e encontram-se a uma distância de 3,459 Å. Já para o **4**, observa-se que o Cu1 possui uma geometria de pirâmide de base quadrada distorcida [ $\tau(\text{Cu1})= 0.35$ ] e Cu2 uma geometria bipirâmide trigonal fortemente distorcida com [ $\tau(\text{Cu2})= 0.6$ ] e os íons Cu(II) estão a uma distância de 2,969 Å.

No composto **3**, a distância da ligação entre os átomos C(7)–O(8) (1,305 Å) é maior do que a da ligação C=O do ligante (1,246 Å). Isto indica que o ligante está coordenado na sua forma enólica. Já a distância da ligação entre os átomos C(7)–O(8) (1,284 Å), em **4**, é ligeiramente maior, indicando a coordenação do ligante na forma ceto, neste complexo. Desta maneira, através da adição de diferentes quantidades de base durante as sínteses, fomos capazes de obter compostos com as distintas formas coordenantes de  $\text{H}_3\text{L2}$ . No caso do complexo **4**, o uso de um volume de base menor proporcionou a desprotonação parcial do ligante e a sua coordenação na forma ceto.

Em ambos os compostos, há ligações de hidrogênio intramoleculares envolvendo o oxigênio da água coordenada ao centro Cu1 (doador) e o oxigênio fenólico do braço

coordenante do ligante (acceptor), O(39)···O(36) (2,526 Å) para **3** e O(38)···O(36) (2,637 Å) para **4**. Todas estas interações estabilizam o arranjo tridimensional da molécula.

É importante salientar que a geometria dos centros de cobre(II) e os parâmetros estruturais obtidos pelo cálculo teórico para o composto **3** são coincidentes com o perfil do espectro de EPR, e demonstra através das distâncias de ligação que os eixos z dos centros metálicos estão “cruzados” e que os orbitais magnéticos de ambos os centros cobre(II) não se superpõem. Desta forma, foi possível validar do uso dos cálculos de otimização em fase gasosa no auxílio de propostas estruturais.