# 3

# Resultados e discussão – Parte I: *N*,*N*-diisonicotinoil-2hidroxi-5-metilisoftaldeído diidrazona e seus complexos binucleares de cobre(II) com pontes exógenas acetato ou hidroxo

# 3.1 Caracterização do ligante simétrico *N*,*N*<sup>2</sup>-diisonicotinoil-2-hidroxi-5metilisoftaldeído diidrazona (H<sub>3</sub>*L*1)

O ligante simétrico (H<sub>3</sub>*L1*) foi caracterizado por análise elementar, espectroscopia vibracional, análise termogravimétrica e ressonância magnética nuclear de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C. Cálculos computacionais foram utilizados para auxiliar na determinação estrutural do ligante. Os dados decorrentes dessas análises serão discutidos a seguir, com exceção do CHN, cujos resultados já foram abordados na parte experimental do trabalho.

#### 3.1.1 Espectroscopia vibracional

O espectro de infravermelho do ligante  $H_3L1$  pode ser observado na Figura 18. 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**<sub>3</sub>*LI*: 3535 (o), 3465 (o), 3415 (m), 3180 (m), 3050 (o), 3020 (o), 2999 (o), 2921 (o), 2845 (o), 1961 (f), 1676 (F), 1618 (m), 1591 (m), 1553 (F), 1498 (f), 1454 (m), 1413 (m), 1368 (m), 1342 (m), 1301 (F), 1277 (F), 1226 (f), 1150 (m), 1088 (o), 1069 (m), 1051 (o), 1001(f), 966 (f), 944 (f), 901 (f), 877 (o), 850 (f), 813 (o), 799 (f), 757 (f), 686 (m), 660 (o), 624 (o), 591 (f), 565 (f), 535 (f), 504 (f), 472 (f) cm<sup>-1</sup>.



Figura 18.- Espectro vibracional do ligante  $H_3L1$  (amostragem: pastilha de KBr).

As freqüências associadas às vibrações de estiramento O–H (fenol) e N–H (amida) aparecem em 3415 e 3180 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Na faixa entre 2999 e 2900 cm<sup>-1</sup>, há ombros característicos dos estiramentos assimétrico e simétrico do grupamento metila presente no anel central. O espectro do ligante mostra ainda a presença de três fortes bandas relacionadas à amida, 1676 cm<sup>-1</sup> (amida I), 1553 cm<sup>-1</sup> (amida II) e 1301 cm<sup>-1</sup> (amida III) [47].

A absorção observada em 1618 cm<sup>-1</sup> 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.

As bandas resultantes da interação entre a deformação angular de C–O–H e o estiramento C–O do fenol são observadas normalmente entre 1390-1330 cm<sup>-1</sup> e entre 1260-1180 cm<sup>-1</sup>. Esses modos vibracionais foram atribuídos em 1368 cm<sup>-1</sup> e 1277 cm<sup>-1</sup> no espectro de H<sub>3</sub>*L1*.

### 3.1.2 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica permitiu confirmar a presença de moléculas de água de hidratação no composto, sugeridas pela análise elementar. Na Tabela 1, estão as etapas de decomposição correspondentes, bem como a massa molar perdida em cada uma delas e as possíveis atribuições. A curva termogravimétrica do ligante  $H_3L1$  pode ser observada na Figura 19.

Etapa	ΔT (°C)	Perda	Massa Exp. (Calc.)	Atribuições (fragmentos)
1	20-95	6,01 %	25,81 (27,03)	1½ H <sub>2</sub> O
2	300-420	54,93 %	235,91 (244,28)	2 HNCO + 2 C₅H₅N
3	420-575	6,93 %	29,76 (27,03)	HCN
4	575-900	6,59 %	28,28	-

 Tabela 1.- Análise termogravimétrica do ligante H<sub>3</sub>L1



**Figura 19**.- Curva termogravimétrica (TG, vermelho) e primeira derivada (DTG, azul) do ligante  $H_3L1$ . Atmosfera: nitrogênio; taxa de aquecimento: 10,00 °C min<sup>-1</sup>.

O processo de decomposição do ligante H<sub>3</sub>*L1* ocorreu em quatro etapas. A curva TG mostra que, no intervalo 20-95 °C, ocorreu uma perda de massa de 6,0%, correspondente a 25,81 g por mol de ligante, um valor próximo à massa de uma molécula e meia de água. O fato desta água ser perdida abaixo dos 100 °C indica que, tratar-se de água de hidratação. Numa segunda etapa, entre 300-420 °C, houve a perda de parte dos braços coordenantes do ligante, o qual sofre decomposição térmica para formar piridina e ácido isociânico, com perda de massa que corresponde a 235,91 g por mol de ligante, como demonstrado na Figura 20. Na terceira etapa, ocorreu uma diminuição de massa de 29,76 g por mol de ligante, correspondente a uma molécula de ácido cianídrico. Muito provavelmente, a formação deste subproduto envolve a desprotonação do grupo fenol.



Figura 20.- Esquema representativo do mecanismo proposto para a segunda etapa de decomposição térmica do ligante  $H_3L1$ .

#### 3.1.3 Ressonância magnética nuclear de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C

Os espectros de RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C do ligante  $H_3L1$  confirmam a estrutura sugerida através dos espectros de absorção na região do infravermelho, TG e análise elementar.

No espectro de RMN de <sup>1</sup>H, foi observado um simpleto de integração 2 a  $\delta$  8,72, referente aos hidrogênios dos grupamentos imina (**H**–C=N), o que confirma, mais uma vez, que as moléculas de isoniazida foram efetivamente ancoradas ao centro Hdfmp. Dois dupletos, cada um de integração 4, referentes aos hidrogênios 2' e 6' e aos hidrogênios 3' e 5' do anel piridínico, respectivamente, apresentaram sinais a  $\delta$  8,80 e  $\delta$  7,85. Não foi possível calcular a constante de acoplamento a partir do sinal dos hidrogênios 2' e 6', mas sim a partir do sinal dos hidrogênios 3'

e 5'. O valor obtido foi  ${}^{3}J = 6,0$  Hz. Além destes sinais, também foi observado um simpleto a  $\delta$ 7,57, referente aos hidrogênios 4 e 6 do anel central aromático e um outro simpleto, de integração 3, a  $\delta$ 2,31, referente ao grupo metila em posição *trans* ao fenol. O sinal referente à hidroxila não pôde ser observado devido à troca química pelo deutério (Figura 21).

No espectro de RMN de <sup>13</sup>C, foi observado um sinal a  $\delta$  161,4, referente às carbonilas dos grupos hidrazônicos, um sinal a  $\delta$  150,3, referente aos carbonos dos grupamentos imina e um sinal a  $\delta$  19,8, referente ao grupo metila que está ligado ao anel aromático, em posição *trans* ao fenol. Além destes sinais, há os referentes aos Hs do anel fenólico a  $\delta$  154,9 (C-2),  $\delta$  130,8 (C-1 e C-3),  $\delta$  121,5 (C-4 e C-6) e  $\delta$  119,7 (C-5) e também sinais a  $\delta$  147,2;  $\delta$  139,9 e  $\delta$  128,3, correspondentes aos carbonos C-2' e C-6'; C-4'; C-3' e C-5' dos anéis piridínicos, respectivamente (Figura 22).



**Figura 21** - Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz) para o ligante simétrico  $H_3L1$  em solução de DMSO-d<sub>6</sub> à temperatura ambiente.



**Figura 22** - Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (75 MHz) para o ligante simétrico  $H_3L1$  em solução de DMSO-d<sub>6</sub> à temperatura ambiente.

# 3.1.4 Cálculos de modelagem computacional

Com o objetivo de auxiliar na proposição estrutural do ligante, foram realizados cálculos de otimização em fase gasosa, com a obtenção de parâmetros estruturais a partir da conformação mais estável. Inicialmente, a suposta estrutura do ligante foi montada no programa GaussView e o programa Gaussian 03, que baseia-se na teoria do funcional de densidade (DFT), a otimizou. A partir do confôrmero considerado mais estável, foram calculadas as freqüências vibracionais e um minucioso estudo comparativo entre os espectros experimental e teórico foi efetuado. Caso o espectro calculado não fosse condizente com aquele obtido experimentalmente, a estrutura era modificada e re-otimizada. Desta forma, através de um mecanismo iterativo, pôde-se chegar a um padrão estrutural capaz de descrever corretamente propriedades espectroscópicas do ligante e, portanto, considerou-se validados os parâmetros dele extraídos. A estrutura em fase gasosa otimizada para o ligante  $H_3L1$  é mostrada na Figura 23 e os dados relacionados às

principais bandas no infravermelho, distâncias e ângulos de ligação dos átomos envolvidos na coordenação são listados nas Tabelas 2 e 3.



**Figura 23** - Estrutura em fase gasosa otimizada para o ligante simétrico  $H_3L1$  (nível de teoria usado: B3LYP/6-31G). Os principais átomos encontram-se numerados.

Banda	Valor experimental (cm <sup>-1</sup> )	Valor teórico (cm <sup>-1</sup> )
v(O–H) <sub>fenol</sub>	3415	3026
$\nu$ (N–H) <sub>amida</sub>	3180	3351
v(C=O)	1676	1645
v(C=N) imina	1618	1616
δ(C–O–H)	1368	1317
v(C–O) <sub>fenol</sub>	1277	1262

Tabela 2. Principais bandas no IV, experimentais e teóricas, para o Ligante H<sub>3</sub>L1

As diferenças observadas entre teoria e experimento para as vibrações de estiramento dos grupos O-H e N-H pode ser atribuída a interações de H entre

moléculas de ligante ou entre a molécula do ligante e água de hidratação, não levadas em consideração nos cálculos.

	Distâncias interatômicas (Å)
C(7)–N(8)	1,301
N(8)–N(9)	1,372
N(9)-C(10)	1,388
C(10)–O(11)	1,244
C(2)–O(17)	1,353
C(12)–N(13)	1,296
N(13)–N(14)	1,378
N(14)–C(15)	1,387
C(15)–O(16)	1,242
O(17)…N(8)	2,600
Ângulo	os (°)
O(11)-C(10)-N(9)	122,39
N(9)-N(8)-C(7)	119,91
N(8)-C(7)-C(1)	121,14
O(16)-C(15)-N(14)	123,95
N(14)-N(13)-C(12)	115,83
N(13)-C(12)-C(3)	126,19

**Tabela 3**. Principais distâncias e ângulos de ligação calculados para  $H_3L1$ 

Observa-se a presença de uma ligação de hidrogênio intramolecular, na qual O(17) atua como doador e N(8), como aceptor do átomo de H (distância  $O(17) \cdots N(8)$  igual a 2,600 Å), que contribui para a estabilização da molécula. A presença de água de hidratação foi desconsiderada nos cálculos.

O ligante binucleante simétrico pentadentado  $H_3L1$  contém nitrogênios e oxigênios como átomos doadores e, ao formar complexos de coordenação, pode o fazer nas formas ceto (parcialmente desprotonado,  $H_2L1^-$ ) ou enólica (totalmente desprotonado,  $L1^{3-}$ ), conforme pode ser visto na Figura 24.



Figura 24.- Formas de coordenação do ligante H<sub>3</sub>L1.

# 3.2 Caracterização dos complexos binucleares de cobre(II), (1) e (2)

Os compostos de coordenação  $[Cu_2(\mu-CH_3COO)(H_2O)_2(L1)]\cdot 2\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O (**1**) e  $[Cu_2(\mu-OH)(H_2O)_2(L1)]\cdot 2$  H<sub>2</sub>O (**2**) foram caracterizados por análise elementar de CHN, ICP-OES, espectroscopia vibracional, análise termogravimétrica e EPR. As estruturas propostas para os complexos foram otimizadas em fase gasosa através de cálculos DFT. Os dados decorrentes dessas análises serão discutidos a seguir, com exceção do CHN e da determinação das porcentagens de Cu, cujos resultados já foram tratados na parte experimental do trabalho.

#### 3.2.1 Espectroscopia vibracional

Os espectros de infravermelho dos compostos **1** e **2** podem ser observados nas Figuras 25 e 26, respectivamente. Em virtude da similaridade estrutural entre esses complexos, seus espectros vibracionais são muito parecidos, apresentando bandas provenientes de vibrações características do ligante  $H_3L1$ . No caso de **1**, são observadas também bandas relacionadas à presença do íon acetato. 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 1**: 3400 (F), 3214 (o), 3038 (o), 2923 (o), 2855 (o), 2752 (o), 1636 (o), 1619 (m), 1596 (F), 1565 (F), 1550 (F), 1503 (F), 1448 (o), 1411 (f), 1377 (F), 1350 (m), 1310 (f), 1271 (f), 1234 (f), 1185 (f), 1153 (f), 1126 (f), 1082 (f), 1061 (f), 1047 (f), 1005 (f), 959 (f), 947 (f), 924 (f), 843 (f), 762 (f), 751 (f), 726 (m), 700 (m), 691 (o), 666 (o), 636 (f), 608 (o), 597 (o), 586 (o), 558 (f), 550 (f), 540 (o) cm<sup>-1</sup>.

**Composto 2**: 3420 (m), 3205 (o), 3071 (o), 3029 (o), 3009 (o), 2982 (o), 2922 (f), 2857 (o), 1617 (m), 1595 (F), 1566 (f), 1548 (F), 1490 (F), 1410 (f), 1375 (m), 1364 (m), 1347 (m), 1310 (f), 1276 (o), 1268 (f), 1234 (f), 1219 (o), 1181 (f), 1150 (f), 1083 (f), 1060 (f), 1047 (m), 1008 (f), 993 (o), 959 (f), 943 (f), 917 (f), 872 (f), 844 (f), 832 (o), 796 (f), 783 (f), 750 (m), 726 (m), 702 (m), 690 (o), 604 (f), 558 (f), 501 (f) cm<sup>-1</sup>.



Figura 25 - Espectro vibracional do composto 1 (amostragem: pastilha de KBr).



Figura 26 - Espectro vibracional do composto 2 (amostragem: pastilha de KBr).

Em ambos os complexos são observadas bandas na região de 3400 cm<sup>-1</sup>, associadas aos estiramentos O–H das águas de coordenação. O desaparecimento da banda de estiramento N–H, presente no espectro do ligante livre em 3180 cm<sup>-1</sup>, em ambos os complexos indica que o ligante se coordena na forma enólica  $L1^{3-}$ .

Assim, a absorção referente ao estiramento da ligação C–O, a qual possui caráter mais próximo ao de uma ligação simples após a coordenação do ligante, é muito característica em ambos os complexos, aparecendo como uma banda fina de média intensidade em 1350 e 1347 cm<sup>-1</sup> para **1** e **2**, respectivamente.

A freqüência associada ao estiramento v(C=N) da função imina pode ser observada como uma banda fina e intensa em 1596 cm<sup>-1</sup> (1) e em 1595 cm<sup>-1</sup> (2). Esta banda está presente em 1618 cm<sup>-1</sup> no espectro do ligante livre H<sub>3</sub>*L1*. Este deslocamento, de mais de 20 cm<sup>-1</sup>, foi atribuído ao envolvimento dos nitrogênios imínicos na coordenação ao íon cobre(II). Além disso, em  $L1^{3-}$ , a dupla ligação C=N está conjugada com os anéis fenólico e piridínico, o que desloca a banda de estiramento para regiões de menores freqüências.

As vibrações de deformação angular referentes às águas de coordenação são observadas em 1503 e 1550 cm<sup>-1</sup> para o composto **1** e em 1490 e 1548 cm<sup>-1</sup> para o composto **2**. Há também o desaparecimento, nos espectros dos complexos, da absorção em 1368 cm<sup>-1</sup>,  $\delta$ (C–O–H), o que indica que o fenol é desprotonado no processo de coordenação. Além disso, a banda em 1277 cm<sup>-1</sup>, v(C–O)<sub>fenol</sub>, se vê deslocada para 1234 cm<sup>-1</sup> tanto no complexo **1** quanto em **2**, confirmando assim o envolvimento do grupo fenolato na ligação aos metais.

Finalmente, é importante destacar uma diferença fundamental entre os espectros de **1** e **2**, que diz respeito à absorção observada em 1636 cm<sup>-1</sup> para **1**, banda esta não apresentada por **2**. A freqüência encontra-se associada à vibração de estiramento assimétrico  $v_{as}(COO)$  do carboxilato monodentado em ponte. Já a banda associada à vibração de estiramento simétrico  $v_s(COO)$  encontra-se encoberta pelo modo de respiração do anel fenólico em 1377 cm<sup>-1</sup> [51, 52, 53].

Assim, propõe-se que, em ambos os complexos, o ligante, binucleante, coordene-se de forma completamente desprotonada  $(L1^{3-})$  a dois íons cobre(II), os quais estariam ligados aos nitrogênios imínicos e aos oxigênios enólicos. O átomo de oxigênio fenólico atuaria como ponte endógena entre os metais. Cada um dos complexos teria, por sua vez, uma ponte exógena acetato ou hidroxo e duas moléculas de água completando a esfera de coordenação (NC=5) dos íons cobre(II), conforme mostrado na Figura 27.



Figura 27 - Estruturas propostas para os compostos 1 e 2.

# 3.2.2 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica permitiu confirmar a presença de moléculas de água de coordenação e hidratação, sugerida pela análise elementar, em cada um dos compostos. Nas Tabelas 4 e 5, estão descritas as etapas de decomposição correspondentes, bem como a massa perdida, por mol de complexo, em cada uma delas. As Figuras 28 e 29 representam as curvas termogravimétricas dos compostos **1** e **2**, respectivamente.

Tabela 4 - Análise termogravimétrica do composto 1

-			Massa	Atribuições
Etapa	$\Delta I (°C)$	Perda	Exp. (Calc.)	(fragmentos)
1	20-95	8,79 %	58,59 (54,06)	3 H <sub>2</sub> O
2	250-390	29 04 %	193,56	1½ H <sub>2</sub> O +
۷	200-000	23,04 70	(185,25)	$2 C_5 H_5 N$
3	390-900	30,16 %	201,03	-

Etapa	ΔT (°C)	Perda	Massa Exp. (Calc.)	Atribuições (fragmentos)
1	20-85	6,47%	39,82 (36,04)	2 H <sub>2</sub> O
2	85-300	2,11%	12,31(18,02)	H <sub>2</sub> O
3	300-500	33 97%	209 09 (203 27)	$H_2O + 2 C_5H_5N +$
0	000 000	00,0770	200,00 (200,21)	HCN
4	500-900	16,13%	99,28	-

Tabela 5 -. Análise termogravimétrica do composto 2



**Figura 28** - Curva termogravimétrica (TG, vermelho) e primeira derivada (DTG, azul) do composto **1**. Atmosfera: nitrogênio; taxa de aquecimento: 10,00 °C min<sup>-1</sup>.



**Figura 29** - Curva termogravimétrica (TG, vermelho) e primeira derivada (DTG, azul) do composto **2**. Atmosfera: nitrogênio; taxa de aquecimento: 10,00 °C min<sup>-1</sup>.

O processo de decomposição do composto **1** ocorreu em três etapas. A curva TG mostra que, no intervalo 20-95 °C, ocorreu uma perda de massa que corresponde a 58,59 g por mol de complexo, valor este próximo à massa de três moléculas de água (54,06 g). Isto significa que o complexo perde as  $2\frac{1}{2}$  águas de hidratação e mais  $\frac{1}{2}$  molécula de água de coordenação (ou seja, uma água perdida por cada duas moléculas de complexo). Na segunda etapa, entre 250-390 °C, houve perda das  $\frac{1}{2}$  moléculas de água de coordenação restantes (isto é, três águas de coordenação perdidas por cada duas moléculas de água de coordenação restantes (isto é, três águas de coordenação perdidas por cada duas moléculas de complexo) e de parte do ligante, na forma de duas moléculas de piridina. É interessante observar que, na TG do complexo **1**, não houve a saída de ácido isociânico como no ligante livre, uma vez que o sistema  $\underline{N}-\underline{N}=\underline{C}-\underline{O}^-$  está envolvido na coordenação aos íons cobre e, assim, tem a sua estabilidade térmica aumentada.

A decomposição do composto 2 ocorreu em quatro etapas. A curva TG mostra que, no intervalo 20-85 °C, que correspondente à primeira etapa do processo, ocorreu uma perda de massa correspondente a 39,82 g por mol de complexo, valor este próximo à massa de duas moléculas de água (36,04 g), na forma de água de hidratação. Já na segunda etapa, que ocorreu na faixa de 85-300 °C, houve a perda gradual de uma das moléculas de água de coordenação. Na terceira etapa, foi observada a liberação da segunda moléculas de água de coordenação e de parte do ligante, na forma de duas moléculas de piridina e uma

molécula de ácido cianídrico. Muito provavelmente, a formação deste subproduto envolve a desprotonação da ponte hidróxido.

# 3.2.3 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica

A Figura 30 mostra os espectros de EPR no estado sólido, à temperatura ambiente, para os compostos 1 e 2. É possível observar uma nítida diferença entre 1 e 2, uma vez que 1 apresenta um espectro isotrópico, enquanto que 2 é silencioso ao EPR. Isto se deve à presença da ponte hidróxido em 2, que faz com que os spins dos elétrons desemparelhados de cada centro metálico apresentem forte acoplamento antiferromagnético, tornando o composto em questão diamagnético.



Figura 30 - Espectros de EPR dos compostos 1 e 2 no estado sólido à temperatura ambiente.

O perfil isotrópico do espectro de EPR observado para 1 é condizente com a esfera de coordenação proposta. O espectro simulado para este composto (Figura 31) apresentou valor de g igual a 2,146.



**Figura 31** - Espectro de EPR experimental (preto) e simulado (vermelho) para o composto **1**.

### 3.2.4 Cálculos de modelagem computacional

Com o objetivo de auxiliar na proposta estrutural dos complexos 1 e 2, 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  $H_3L1$ , 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 1 e 2 são mostradas nas Figuras 32 e 33 e os dados relacionados às principais bandas teóricas e experimentais, distâncias e ângulos de ligação dos átomos envolvidos na coordenação são listados nas Tabelas 6, 7, 8 e 9.



Figura 32 - Estrutura em fase gasosa otimizada para o composto 1 (nível de teoria usado: B3LYP/6-31G). Os principais átomos encontram-se numerados.

Tabela 6 - Principais bandas no IV,	experimentais e teóricas,	para o composto 1

Banda	Valor experimental (cm <sup>-1</sup> )	Valor teórico (cm <sup>-1</sup> )
ν(O–H) H2O coordenada	3400	3476
v <sub>as</sub> (COO) <sub>acetato</sub>	1636	1615
v(C=N) imina	1596	1598
δ(H–O–H) H2O coordenada	1503 e 1550	1515 e 1550
ν(C–O) forma enólica	1350	1340

	Distâncias
	interatômicas (Å)
C(7)–N(8)	1,302
N(8)–N(9)	1,403
N(9)-C(10)	1,327
C(10)–O(11)	1,329
C(2)–O(17)	1,361
C(12)–N(13)	1,303
N(13)–N(14)	1,396
N(14)–C(15)	1,336
C(15)–O(16)	1,317
Cu(1)–O(17)	1,968
Cu(1)–O(11)	1,992
Cu(1)–N(8)	1,914
Cu(1)–O(19)	2,025
Cu(1)–O(18)	2,215
Cu(2)–O(20)	2,177
Cu(2)–O(17)	1,958
Cu(2)–N(13)	1,910
Cu(2)–O(16)	1,976
Cu(2)–O(19)	1,995
O(18)····O(11)	2,660
O(20)····O(21)	2,618
Ângulo	s (º)
Cu(1)–O(17)–Cu(2)	105,18
Cu(2)–O(19)–Cu(1)	101,72
O(17)–Cu(1)–O(19)	75,74

Tabela 7 - Principais distâncias e ângulos de ligação calculados para 1

N(8)–Cu(1)–O(11)	82,76
O(17)–Cu(1)–O(11)	169,11
N(8)-Cu(1)-O(19)	148,31
O(11)–Cu(1)–O(19)	105,45
N(8)-Cu(1)-O(17)	90,76
O(17)–Cu(2)–O(19)	76,65
N(13)–Cu(2)–O(16)	82,58
O(17)–Cu(2)–O(16)	153,60
N(13)–Cu(2)–O(19)	156,78
O(19)–Cu(2)–O(16)	100,92
O(17)–Cu(2)–N(13)	90,00



**Figura 33** - Estrutura em fase gasosa otimizada para o composto **2** (nível de teoria usado: B3LYP/6-31G). Os principais átomos encontram-se numerados.

Banda	Valor experimental (cm <sup>-1</sup> )	Valor teórico (cm <sup>-1</sup> )
v(O–H) H2O coordenada	3420	3405
v(C=N) imina	1595	1596
δ(H–O–H) H2O coordenada	1548 e1490	1526 e 1513
ν(C–O) forma enólica	1347	1339

Tabela 8 - Principais bandas no IV, experimentais e teóricas, para o composto 2

Tabela 9 -	Principais	distâncias	e ângulos	de ligação	calculados	para 2

	Distâncias interatômicas (Å)
C(7)–N(8)	1,303
N(8)–N(9)	1,401
N(9)–C(10)	1,333
C(10)–O(11)	1,324
C(2)–O(17)	1,355
C(12)–N(13)	1,304
N(13)–N(14)	1,406
N(14)–C(15)	1,327
C(15)–O(16)	1,331
Cu(1)–O(17)	1,970
Cu(1)–O(19)	1,951
Cu(1)–N(8)	1,898
Cu(1)–O(11)	1,942
Cu(1)–O(18)	2,312
Cu(2)–O(17)	1,984
Cu(2)–O(20)	2,338
Cu(2)–N(13)	1.907

Cu(2)–O(16)	1.994					
Cu(2)–O(19)	1,928					
O(20)…O(16)	2,611					
O(18)…O(19)	2,588					
Ângulos (º)						
Cu(1)–O(17)–Cu(2)	102,26					
Cu(2)–O(19)–Cu(1)	105,06					
O(17)-Cu(1)-O(19)	76,23					
N(8)-Cu(1)-O(11)	83,90					
O(17)-Cu(1)-O(11)	163,67					
N(8)-Cu(1)-O(19)	162,49					
N(8)-Cu(1)-O(17)	91,03					
O(11)-Cu(1)-O(19)	104,98					
O(17)-Cu(2)-O(19)	76,41					
N(13)-Cu(2)-O(16)	83,01					
O(17)-Cu(2)-O(16)	168,16					
N(13)-Cu(2)-O(19)	158,95					
O(17)-Cu(2)-N(13)	90,58					
O(19)-Cu(2)-O(16)	106,61					

As estruturas calculadas para os compostos **1** e **2** mostram dois centros de cobre(II) pentacoordenados, os quais se encontram ligados em ambos os complexos por uma ponte endógena fenólica. No composto **1** pode-se observar, ainda, uma ponte exógena acetato coordenada na forma monodentada. Já em **2**, há uma ponte exógena hidróxido. Em ambos os complexos, os centros metálicos possuem uma geometria de pirâmide de base quadrada. Para **1**, os valores obtidos para o parâmetro de Addison ( $\tau$ ), índice angular que descreve o grau de trigonalidade de centros pentacoordenados, são [ $\tau$ (Cu1) = 0,35;  $\tau$ (Cu2) = 0,05] e

os íons cobre(II) estão a uma distância de 3,118 Å. Estes índices mostram que Cu1 possui uma geometria de pirâmide de base quadrada distorcida, e Cu2, de pirâmide de base quadrada perfeita. Já para o composto **2** [ $\tau$ (Cu1) = 0,02;  $\tau$ (Cu2) = 0,15] e os íons cobre(II) estão a uma distância de 3,079 Å. A distância entre os centros metálicos de cobre(II) para o composto **2**, que contém a ponte hidroxo, está de acordo com dados da literatura, como é mostrado na Tabela 10, que compara cinco outros complexos binucleares de cobre(II) (A, B, C, D e E), os quais contêm simultaneamente pontes hidróxido e fenoxo entre os metais, com **2** [36,54,55,56].

**Tabela 10**. Distâncias interatômicas Cu1–Cu2 para o composto **2** e para os complexos da literatura utilizados como referência **A**, **B**, **C**, **D** e **E** 

Ligação	Distâncias interatômicas Cu1…Cu2 (Å)					
	2	Α	В	С	D	Е
Cu1…Cu2	3,079	3,082(3)	2,966(1)	3,0107(8)	2,8957(13)	3,0302(11)

As distâncias de ligação entre os átomos C(10)–O(11) (1,329 Å) e C(15)– O(16) (1,317 Å) no composto **1** e C(10)–O(11) (1,324 Å) e C(15)–O(16) (1,331 Å) para **2** são ligeiramente maiores do que as das ligações C=O do ligante livre  $H_3LI$  (1,242 Å e 1,244 Å). Isto se deve ao fato do ligante estar na forma enólica de coordenação em ambos os compostos.

As moléculas de água coordenadas aos centros metálicos Cu1 e Cu2 dos complexos, ocupam posições axiais nas pirâmides de base quadrada, completando a esfera de coordenação definida pela ponte endógena (fenolato), nitrogênio imínico, oxigênio enólico e ponte exógena (acetato ou hidroxo). Em ambos os compostos, há a presença de ligações de hidrogênio intramoleculares envolvendo o oxigênio da água coordenada a um dos centros de cobre (doador) e o oxigênio enólico do ligante (aceptor). Para **1**, tem-se O(18)····O(11) (2,660 Å). No mesmo composto, há ainda outra ligação de hidrogênio, envolvendo a molécula de água coordenada ao Cu2 e um dos oxigênios do carboxilato monocoordenado (aceptor), isto é, O(20)–O(21) (2,618 Å). No composto **2**, observa-se a presença de uma ligação de hidrogênio intramolecular envolvendo o oxigênio da ponte hidróxido (aceptor) e a água coordenada ao Cu1 (doador), O(18)–O(19) (2,588 Å); e a outra

interação, mencionada acima, envolvendo o oxigênio da água coordenada ao Cu2 (doador) e o oxigênio enólico do ligante  $L1^{3-}$  (aceptor), O(20)–O(16) (2,611 Å). Todas estas interações estabilizam o arranjo tridimensional da molécula.