UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
GRUPO DE CRISTALOGRAFIA

SINARA DE FÁTIMA FREIRE DOS SANTOS

**Determinação da Estrutura Cristalográfica e Estudo Teórico de
Compostos de Base de Schiff**

São Carlos – SP
2017

SINARA DE FÁTIMA FREIRE DOS SANTOS

**Determinação da Estrutura Cristalográfica e Estudo Teórico de
Compostos de Base de Schiff**

Tese apresentada ao Instituto de Química de
São Carlos da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Doutora em Ciências

Área de concentração: Química Analítica e
Inorgânica.

Orientadora: Profa. Dra. Regina Helena de
Almeida Santos

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

São Carlos – SP
2017

*Às minhas avós Maria Eduarda Freire (in memorian),
Conceição de Maria Bastos Santos (in memorian) e
minha grande amiga Waléria Cristina Macêdo Martins
(in memorian), meus anjos no céu.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, nosso pai eterno, pela vida e por me proporcionar mais esta realização.

A minha avó Maria Eduarda Freire (*in memorian*), palavras não seriam suficientes para expressar todo o meu amor. Te amarei até os últimos dias da minha vida.

A minha avó Conceição de Maria (*in memorian*), obrigada por todo amor e carinho dedicados ao longo da minha vida.

A minha grande e eterna amiga/irmã Waléria Cristina, ou simplesmente Wall (*in memorian*), o seu sorriso, sua alegria de viver e sua amizade/irmandade serão sempre belas recordações de uma vida juntas. Sei que hoje você é o anjo que me protege do céu. Te amo até a eternidade!

Aos meus pais, Maria de Ribamar e Marcos, por todo amor, carinho, compreensão, incentivo, por estarem ao meu lado em mais uma etapa da minha vida e pelo apoio em todas as minhas decisões. Amo vocês!

Aos meus irmãos Sonia, Flávio, Lorena, Milena e Lucas, pela presença constante e por estarem ao meu lado sempre que precisei. Em especial a Lorena (Lo), obrigada por toda amizade, incentivo e mesmo a quilômetros de distância sempre pude contar com você. Obrigada por cada puxão de orelha e pelas vezes que pensava que não era capaz e você desse seu jeito me provava que eu conseguiria.

Aos meus sobrinhos Luís Felipe, João Emilio, Luís Eduardo, Maria de Fátima, Yasmin, Davi, Isaac e meus afilhados Pedro Lucas e Cecília, por serem tão especiais em minha vida.

A minha tia e mãe Juliana Freire por ser um anjo que Deus me enviou, pela sua presença e por sempre apoiar as minhas escolhas.

A minha “boadrasta” Telma por todo amor, carinho e apoio dedicados ao longo da minha vida.

A minha tia Conceição, meu tio José, meu padrinho Luís, minhas madrinhas Carminha e Remédios, minha cunhada Patrícia, meu cunhado Raimundo e a todos os meus familiares que de alguma forma contribuíram na minha vida e na minha formação.

A Profa. Dra. Regina Helena de Almeida Santos pela orientação, paciência, ajuda, confiança, incentivo, oportunidades, por todos os valiosos ensinamentos transmitidos e pela imensa oportunidade em trabalhar no seu grupo de pesquisa.

Ao Prof. Albérico Borges Ferreira da Silva, por todo auxílio e disponibilidade para utilização do Gaussian na realização dos cálculos de DFT.

Ao Prof. Dr. Carlos Alberto de Simone (IFSC) e ao Prof. Dr. Paulo Cordeiro (CAQI/IQSC) pelo uso do Difratorômetro de Raio X.

A Profa. Dra. Eny Vieira, pela amizade e todos os bons momentos compartilhados.

A todos os amigos da Química Estrutural: Profa. Dra. Teca, Vânia Cardoso, Shirlei Mininel, Mônica Soto, Ana Luiza Fornazari, Ana Cristina Mora, Régis Santiago, Genisson Reis, Eriosvaldo Gusmão, por todos os momentos compartilhados. Em especial Aline Oliveira, pela disponibilidade e paciência em me ajudar a realizar os cálculos presentes neste trabalho. Obrigada pela amizade e por me mostrar o quanto você é guerreira.

A Profa. Dra. Ana Maria da Costa Ferreira e a Camila Wegermann do Laboratório de Bioinorgânica, Catálise e Farmacologia do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (Campus São Paulo) e o Prof. Dr. Farhad A. Afkhami e a Ghodrat Mahmoudi do Departamento de Química Inorgânica, Universidade de Tabriz, pelas amostras enviadas para realização deste trabalho.

A Profa. Dra. Gilza Prazeres, Prof. MSc. Walter Evangelista, Prof. Dr. Sávio Sinfrônio, Prof. Dr. Adeilton Maciel e ao Prof. Dr. Fernando Carvalho da UFMA pela amizade adquirida nestes anos de convivência.

A Joanildes Martins, Walessa Martins, Lucas Martins e Emanuely Diniz, por todo amor e carinho sempre demonstrados e por serem à minha segunda família.

As minhas amigas Leila Pinheiro e Daulinda Muniz por toda amizade nestes anos de convivência. Serei eternamente grata por todos os conselhos e palavras de apoio.

Aos meus amigos de infância pela amizade em todos esses anos de convivência, são muitas histórias que já vivemos juntos e que ainda iremos viver. As minhas férias não seriam as mesmas sem vocês: Adriana, Glayson, Josiane, Luciana, Lucilene, Raphaella, Thayane, Vilson, Dina, Bruna, Gabriel, Heitor, Levi e Vivian.

Ao meu anjo da guarda neste doutorado, Paulo Maia. A sua amizade foi essencial em grande parte desta minha caminhada em São Carlos. Serei eternamente grata a você.

Silvia Patrizzi, obrigada pelo cuidado de irmã, amizade e todas as aventuras. Sua presença foi essencial nesses últimos meses.

A todos os novos e velhos amigos: Gérida Meireles, Katarine Azevedo, Guilherme Rian, Isabelly Martins, Isalba Martins, Stefânia Aranha, Jean Custódio, Luciana Buin, Gabriela Lemos, Lucia Lemos, Jordânia, Ethiane, Fernandinha, Isabella, Glecyanna, Patrícia Veras, Leide, Amanda Costa, Tia Eliane, Ivonaldo, Lidianne, Rommel Viana, Ge Zaffani, Naiza Vilas-Boas, Larissa Santos, Ricardo Kushikawa, Hilton Louzeiro, William Miranda, Andrea Barreto, Washington Sousa, Tiago Silva, Marcos André, Fabiana Marques, Karina Escrivão, Nizia Denarie, Walter, Fernando, Jaqueline, Alessandra, Ângela, Fernando, Giovano, Joice, Marcos, Rodolpho, Roselane, Alexandre, Horácio, Mackson Maciel, Genne Silva, Renilma Pinheiro, Rosane Saraiva, Sergiane Mendonça, Ângela.

A todos os meus companheiros de Treino do XFR: Adriana, Amanda, Bruno, Elias, Elis, Fernanda, Guina, Laura, Ludmila, Marina, Thayana, Samantha, Cris, Tamires, Wilson, Rita, Alany, Carlos, em especial a minha personal Franciele Ramos (*Fran*), por todos os momentos compartilhados e pela amizade que construímos nestes anos de convivência.

Aos meus companheiros de Muay Thai, minhas manhãs não são mais as mesmas sem vocês: Fernanda, Camila, Nádia, Alex e Pedro. Serei sempre #teamXXzão.

Tenho irmãos legítimos e Deus me deu a oportunidade de escolher vocês como irmãos de alma: Paula Morais, Flávia Neves e Diorgenes Garcez. O amor que tenho por cada um de vocês é enorme e para sempre. Obrigada pelo apoio, incentivo que sempre me deram e por todos os momentos que partilhamos nestes 14 anos de amizade. Sei que posso chamá-los de AMIGOS! Amo vocês!

Welma Beatriz (*Bia*) e Luciano Rodrigues (*Lu*), nossa convivência em São Carlos só fez aumentar a amizade que já existia desde os tempos de UFMA.

Obrigada pelos conselhos, amizade e todos os momentos que vivemos juntos nos últimos anos, sei que posso sempre contar com vocês.

Maya Dayana, não tenho palavras para descrever tudo que você é na minha vida. Obrigada pela insistência em vim com você para São Carlos. Obrigada por todo cuidado que teve comigo. Obrigada por todos os conselhos e puxões de orelha. Obrigada por ter me escutado todas as vezes que precisava desabafar com alguém. Obrigada por ser tão especial e essencial em minha vida. Simplesmente, obrigada por tudo!

As meninas que dividiram apartamento comigo e aguentaram minhas manias, mau humor e também por todos os bons momentos que partilhamos juntas: Celis, Lia, Maya e Natividade

Aos amigos do Maranhão, em São Carlos, por todos os momentos de descontração fazendo com que a saudade de casa diminuísse um pouco: Alexandre, Carlos, Elizama, Janilson, Kellys, Jonas, Mayara, Mitchell, Neto, Tiago e Thiessa.

Aos moradores e ex-moradores da Republica Chaparral (Ouro Preto – MG), por todos os momentos maravilhosos e as amizades que foram criadas neste lugar mágico: Marinha Corrêa, Edileuza Gomes, Thaymara de Miranda, Josiane Alves, Felipe Neri, Alexandre Pimentel, Gislayne Fontes, Gisele Silva, Natalia Silva, Tatielle Santos, Ana Santana, Amabeli Pinheiro, Vitor Farias, Hannah Rodrigues, Eduardo Douglas, Karina Duque, Leticia Guimaraes, Lucas Teixeira, Ugleic Gonçalves, Matheus Saback, Rafaela Lage, Thalita Dutra, Wilker Azevedo, Débora Amorim, Eduardo Guilherme, Larissa Alves, Leticia Trabulsi, Sarah Goulart, Ricardo Ramos, Wesley Carvalho.

A Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão (FAPEMA) pela bolsa concedida.

Aos professores e funcionários da USP/São Carlos, pelo agradável convívio.

“O futuro tem muitos nomes: para os fracos é o inatingível, para os temerosos é o desconhecido, para os corajosos é a chance.”

Victor Hugo

RESUMO

SANTOS, Sinara de Fátima Freire dos. **Determinação da Estrutura Cristalográfica e Estudo Teórico de Compostos de Base de Schiff**. 2017. 115f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

Nos últimos anos, têm-se notado o aumento do número de pesquisas relacionadas aos complexos de metais de transição com base de Schiff devido a suas interessantes estruturas e amplas aplicações. Isso se deve em parte a formação de complexos estáveis, apresentando um papel importante na química de coordenação. A determinação estrutural dos átomos nas moléculas é necessária para que suas propriedades químicas, físicas e biológicas possam ser compreendidas. Para esta finalidade, existe uma grande variedade de técnicas químicas e físicas, na qual podemos citar a Difração de Raios X. Os avanços computacionais dos últimos anos e sua agregação na ciência, proporcionaram um crescimento nas pesquisas que utilizam métodos teóricos, pois possibilitaram sua aplicação em diversas áreas que dependiam de tal evolução para continuação de seus estudos. Vale ressaltar, que o uso de cálculo teórico têm apresentado um grande interesse pelos pesquisadores da área da Química, seja para a compreensão das suas estruturas ou para o estudo dos mecanismos de reações. Logo, o objetivo desse trabalho é a investigação estrutural de compostos imínicos, através da determinação das estruturas cristalinas por difração de raios-X. A partir dos dados cristalográficos foram avaliados parâmetros geométricos, interações intermoleculares, onde ambos os dados foram comparados com os da literatura obtendo resultados satisfatórios. A estrutura ASZ, apresentou estrutura semelhante com a esperada, obtendo-se índices de discordância $R = 0,0774$, $wR^2 = 0,2302$, o que caracteriza um refinamento eficiente. A molécula possui um eixo cristalográfico de ordem 2 e grupo pontual 2/m. O complexo Zn(apyepy), obteve bons índices de discordância $R = 0,0621$, $wR^2 = 0,2172$, centrossimétrica, apresentando grupo pontual mmm com eixo de ordem 2. O átomo central de zinco tem geometria bipiramidal ligada a 6 átomos de nitrogênio. O ligante CW2-10A, foi a estrutura que obteve o melhor valor de discordância $R = 0,0348$, $wR^2 = 0,0902$ e grupo pontual 2/m. A estrutura determinada, estava de acordo com o esperado. A estrutura final do complexo com sigla Cu(denim), estava de acordo com o proposto, com um índice de discordância satisfatório $R = 0,0746$, $wR^2 = 0,2122$, também apresentou uma interação do metal Cu com átomos de oxigênio do íon perclorato. O complexo [Cu(apy-apn)], possui alguns átomos desordenados e foi preciso que fossem refinados isotropicamente, apresentando índices de discordância dentro do ideal $R = 0,0436$, $wR^2 = 0,1227$. Os cálculos de frequência vibracional não identificaram frequências imaginárias para nenhuma das estruturas otimizadas. A estabilidade química foi explicada pelo *gap* HOMO-LUMO, bem como os locais de interações intermoleculares foram explicados através dos mapas de superfície Hirshfeld e pelo mapa de potencial eletrostático.

Palavras chave: Base de Schiff, Difração de Raios X, Teoria do Funcional de Densidade.

ABSTRACT

SANTOS, Sinara de Fátima Freire dos. **Determination of Crystallographic Structure and Theoretical Study of Schiff Base Compounds**. 2017. 115f. Thesis (PhD in Sciences) – Institute of Chemistry of São Carlos, University of São Paulo. São Carlos, 2017.

In the past few years, there has been an increase in studies related to Schiff-bases transition metal complexes due to their interesting structures and wide applications. One reason for this is the formation of stable complexes, which poses as an important role in coordination Chemistry. The structural determination of the atoms in the molecules is necessary in order to understand their chemical, physical and biological properties. To that end, there is a great variety of chemical and physical techniques, including X-ray Diffraction. The computational advances seen in the past few years and their insertion in science, provided this field with growth in the researches that use theoretical methods, since these enhancements allowed their application in several areas that depended on such to continue scientific investigations. It is worth mentioning that the use of theoretical calculus has interested researchers in the field of Chemistry, either to understand their structures or to study the reactions mechanisms. Thus, the goal of this work is the structural investigation of imines, through the determination of the crystalline structures by X-ray diffraction. Geometric parameters and intermolecular interactions were evaluated through the crystallographic data, and both data were compared to those from the literature. The results obtained were satisfactory. The structure ASZ, presented a structure similar to the one expected, with discordance indexes of $R = 0.0774$, $wR^2 = 0.2302$, therefore characterizing an effective refinement. The molecule has a crystallographic axis order 2 and a point group of 2/m. The complex Zn (apy-epy), presented good discordance indexes ($R = 0.0621$, $wR^2 = 0.2172$, centrosymmetric), presenting a point group mmm with axis order 2. The central zinc atom has bipyramidal geometry attached to 6 nitrogen atoms. The ligand CW2-10A was the structure with best discordance value ($R = 0.0348$, $wR^2 = 0.0902$) and 2/m point group. Such structure complied with what was expected. The final structure of the complex with Cu(denim) acronym, complied with satisfactory discordance index $R = 0.0746$, $wR^2 = 0.2122$ and also presented an interaction of the metal Cu with perchlorate ion's oxygen atoms. The complex [Cu(apy-apn)], has some disordered atoms and had to be refined isotropically. It showed discordance indexes within the ideal value ($R = 0.0436$, $wR^2 = 0.1277$). The vibrational frequency calculations did not identify imaginary frequencies for any of the optimized structures. The chemical stability was explained by the HOMO-LUMO gap, and the sites of intermolecular interactions were explained through the Hirshfeld surface maps and the electrostatic potential map.

Key words: Schiff Base, X-Ray Diffraction, Density Functional Theory.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reflexão por planos sucessivos em um cristal mediante a Lei de Bragg.....	21
Figura 2 - Representação ORTEP com 50% de probabilidade do complexo ASZ.....	35
Figura 3 - Ligação de hidrogênio entre N7-H6...N6	39
Figura 4 - Representação do empacotamento cristalino do complexo ASZ.....	39
Figura 5 - Superfície de Hirshfeld d_{norm} do ASZ.....	41
Figura 6 - Superfície de Hirshfeld indexada do ASZ	42
Figura 7 - Gráficos de impressão digital para o complexo ASZ.....	43
Figura 8 - Superposição da estruturas do complexo ASZ obtidas por Difração de Raios X (azul) e Cálculos Quânticos (vermelho).....	44
Figura 9 - Distribuição dos orbitais HOMO e LUMO para o complexo ASZ: a) Experimental e b) Teórico	46
Figura 10 - Diagrama de potencial eletrostático para o ASZ. a) Experimental e b) Teórico	47
Figura 11 - Espectro de Infravermelho das estruturas Experimental (a) e Teórica (b) do complexo ASZ.....	48
Figura 12 - Representação ORTEP com 50% de probabilidade do complexo Zn(apyepy)	51
Figura 13 - Representação ORTEP da unidade assimétrica do Zn(apyepy)	52
Figura 14 - Representação do empacotamento cristalino do complexo Zn(apyepy).....	56
Figura 15 - Superfície de Hirshfeld d_{norm} do Zn(apyepy).....	57
Figura 16 - Superfície de Hirshfeld indexada do Zn(apyepy).	58
Figura 17 - Gráficos de impressão digital para o complexo Zn(apyepy)... ..	59
Figura 18 - Superposição das estruturas do complexo Zn(apyepy) obtidas por Difração de Raios X (azul) e Cálculos Quânticos (vermelho).	60
Figura 19 - Distribuição dos orbitais HOMO e LUMO para o complexo Zn(apyepy): a) Experimental e b) Teórico	62
Figura 20 - Diagrama de potencial eletrostático para o Zn(apyepy). a) Experimental e b) Teórica.....	63
Figura 21 - Representação ORTEP com 50% de probabilidade do ligante CW2-10A.....	64
Figura 22 - Ligações de hidrogênio do ligante CW2-10A.....	68
Figura 23 - Representação do empacotamento cristalino do ligante CW2-10A.....	69
Figura 24 - Superfície de Hirshfeld d_{norm} do CW2-10A	70
Figura 25 - Superfície de Hirshfeld indexada do CW2-10A.....	71
Figura 26 - Gráficos de impressão digital para o ligante CW2-10A	72
Figura 27 - Superposição da estruturas do ligante CW2-10A obtidas por Difração de Raios X (azul) e Cálculos Quânticos (vermelho).....	73
Figura 28 - Distribuição dos orbitais HOMO e LUMO para o ligante CW2-10A: a) Experimental e b) Teórico.....	74
Figura 29 - Diagrama de potencial eletrostático para o CW2-10A. a) Experimental e b) Teórica.....	75
Figura 30 - Representação ORTEP com 50% de probabilidade do complexo Cu(denim), sem os átomos de hidrogênio para simplificação	77

Figura 31 - Representação do complexo Cu(denim)	78
Figura 32 - Ligações de hidrogênio do complexo Cu(denim): a e b	82
Figura 33 - Representação do empacotamento cristalino do complexo Cu(denim).....	83
Figura 34 - Superfície de Hirshfeld d_{norm} do Cu(denim)	84
Figura 35 - Superfície de Hirshfeld indexada do Cu(denim).....	85
Figura 36 - Gráficos de impressão digital para o complexo Cu(denim)	86
Figura 37 - Superposição da estruturas do complexo Cu(denim) obtidas por Difração de Raios X (azul) e Cálculos Quânticos (vermelho).....	87
Figura 38 - Distribuição dos orbitais SOMO e LUMO para o complexo Cu(denim) Experimental	88
Figura 39 - Distribuição dos orbitais SOMO e LUMO para o complexo Cu(denim) Teórico.....	89
Figura 40 - Diagrama de potencial eletrostático para o CuDemin. a) Experimental e b) Teórico.....	90
Figura 41 - Representação ORTEP com 50% de probabilidade do complexo [Cu(apv-apn)], sem os átomos de hidrogênio para simplificação	92
Figura 42 - Representação da molécula do complexo [Cu(apv-apn)] mostrando separadamente as partes a e b.....	93
Figura 43- Ligações de hidrogênio do complexo [Cu(apv-apn)]: a e b	96
Figura 44 - Representação do empacotamento cristalino do complexo [Cu(apv-apn)]	97
Figura 45 - Superfície de Hirshfeld d_{norm} do [Cu(apv-apn)].....	98
Figura 46 - Superfície de Hirshfeld indexada do [Cu(apv-apn)]	99
Figura 47 - Gráficos de impressão digital para o complexo [Cu(apv-apn)]	99
Figura 48 - Superposição da molécula da estrutura [Cu(apv-apn)] cristalografia (azul) e otimizada (vermelha)	100
Figura 49 - Distribuição dos orbitais SOMO e LUMO para o complexo [Cu(apv-apn)] Experimental.....	102
Figura 50 - Distribuição dos orbitais SOMO e LUMO para o complexo [Cu(apv-apn)] Teórico	102
Figura 51 - Diagrama de potencial eletrostático para o [Cu(apv-apn)]. a) Experimental e b) Teórico.....	103
Figura 52 - <i>gap</i> das Estruturas Experimental	104
Figura 53 - <i>gap</i> das Estruturas Teórica	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 2 - Resumo dos principais dados cristalográficos para o complexo ASZ	36
Tabela 3 – Distâncias e ângulos de ligação para o ASZ	37
Tabela 4 – Ângulos diedros (°) para o ASZ.....	38
Tabela 5 - Ligação de Hidrogênio do complexo ASZ (Å, °).....	38
Tabela 6 - Propriedades Físico Químicas calculadas para o ASZ	45
Tabela 7 - Resumo dos principais dados cristalográficos para o Zn(apyepy)	53
Tabela 8 – Distâncias e ângulos de ligação para o Zn(apyepy).	54
Tabela 9 – Ângulos diedros (°) para o Zn(apyepy).....	55
Tabela 10 – Ligações de Hidrogênio do complexo Zn(apyepy) (Å, °).	55
Tabela 11 – Propriedades Físico Químicas calculadas para o Zn(apyepy).	60
Tabela 12 - Resumo dos principais dados cristalográficos para o CW2-10A	65
Tabela 13 - Distâncias e ângulos de ligação para o CW2-10A.	66
Tabela 14 - Ângulos diedros (°) para o CW2-10A.....	67
Tabela 15 - Ligações de Hidrogênio do ligante CW2-10 ^a (Å, °).	67
Tabela 16 - Propriedades Físico Químicas calculadas para o CW2-10A. ...	73
Tabela 17 - Resumo dos principais dados cristalográficos para o complexo Cu(denim).....	78
Tabela 18 - – Distâncias e ângulos de ligação para o Cu(denim)	79
Tabela 19 - Ângulos diedros (°) para o Cu(denim).....	80
Tabela 20 - Ligações de Hidrogênio do complexo Cu(denim) (Å, °).....	81
Tabela 21 - Propriedades Físico Químicas calculadas para o Cu(denim) .	87
Tabela 22 - Resumo dos principais dados cristalográficos para o complexo [Cu(apy-apn)]	93
Tabela 23 - Distâncias e ângulos de ligação para o [Cu(apy-apn)]	94
Tabela 24 - Ângulos diedros (°) para o [Cu(apy-apn)]	95
Tabela 25 - Ligações de Hidrogênio para o complexo [Cu(apy-apn)] (Å, °)95	
Tabela 26 - Propriedades Físico Químicas calculadas para o [Cu(apy-apn)]	101

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	4
RESUMO	8
ABSTRACT	9
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS	12
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	15
1.1 – BASES DE SCHIFF	16
CAPÍTULO 2 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X	19
2.1 – Lei de Bragg	20
2.2 – Determinação de Estrutura por Difração de Raios X	22
CAPÍTULO 3 – TEORIA QUÂNTICA	26
3.1 Teoria do Funcional de Densidade	27
CAPÍTULO 4 - OBJETIVO	29
4.1 Objetivos Específicos	29
CAPÍTULO 5 – METODOLOGIA	30
5.1 Amostragem	30
5.2 Síntese	30
5.2.1 Azoteto de Fenilamino((2-(piridina-2-il -metil)hidrazinil) metanotiol zinco(II) - (ASZ).	30
5.2.2 Perclorato de <i>mer</i> -bis-2-(piridin-2-il)-N[(1Z)-1-(piridin-2-il) etiledeno]etanamidazinc(II) - [Zn(apyepy) ₂](ClO ₄) ₂	31
5.2.3 N-(piridin-4-il)-benzamida - (CW2- 10A)	31
5.2.4 Perclorato de N-[1(Z)-1-(piridin-2-il)etilideno]-N'-(2-[(1Z)-1-(piridin-2-il)etilideno]amino}etil)propano-1,3-diaminacobre(II) – [Cu(apy-apn)]	32
5.3 Difração de Raios X	32
5.4 Cálculos Químicos Quânticos	33
5.5 Infravermelho	33
CAPÍTULO 6 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	34
6.1 Azoteto de Fenilamino ((2- (piridina-2- il -metil) hidrazinil) metanotiol zinco(II) - ASZ	34
6.1.1 Análise das Superfícies de Hirshfeld para o complexo ASZ.	40
6.1.2 Cálculos Teóricos para o complexo ASZ.	43
6.2 Estrutura Cristalina e Molecular da amostra Perclorato de <i>mer</i> -bis-2-(piridin-2-il)-N[(1Z)-1-(piridin-2-il) etiledeno] etanamida zinco (II) – Zn(apyepy).	50
6.2.1 Análise das Superfícies de Hirshfeld para o complexo Zn(apyepy).	56
6.2.2 Cálculos Teóricos para o complexo Zn(apyepy).	59
6.3 Estrutura Cristalina e Molecular da amostra N-(piridin-4-il)-benzamida - CW2-10A	64
6.3.1 Análise das Superfícies de Hirshfeld para o ligante CW2-10A.	69
6.3.2 Cálculos Teóricos para o ligante CW2-10A.	72
6.4 Estrutura Cristalina e Molecular do Perclorato de (N,N'-(etano-1,2-diil)bis(1-(1H-imidazol-2-il)metanimina)cobre(II) – Cu(denim).	76
6.4.1 Análise das Superfícies de Hirshfeld para o complexo Cu(denim). ..	83
6.4.2 Cálculos Teóricos para o complexo Cu(denim)	86

6.5 Estrutura Cristalina e Molecular do Perclorato de N[1(Z)1(piridin2il)etilideno]N'(2{[(1Z)1(piridin2il)etilideno]amino}etil)propano-1,3-diaminacobre(II) - [Cu(apy-apn)].	91
6.5.1 Análise das Superfícies de Hirshfeld para o complexo [Cu(apy-apn)].	97
6.5.2 Cálculos Teóricos para o complexo [Cu(apy-apn)].	100
7 CONCLUSÃO	106
REFERÊNCIAS	109

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

A Cristalografia é a ciência que estuda, através dos cristais, as moléculas: suas estruturas e propriedades. A determinação das estruturas cristalinas e moleculares é extremamente relevante para a compreensão de propriedades físicas, químicas e biológicas, sendo que o conhecimento da estrutura é uma ampla vertente no trabalho científico. Vale ressaltar que esta é uma área de conhecimento que antecede a ciência moderna, permanecendo dinâmica e em constante transformação.

A pesquisa cristalográfica possui um papel importante em um abrangente espectro de disciplinas, como: Química, Física, Bioquímica, Biofísica, Matemática, Computação, Ciência dos materiais. Existem diversas pesquisas relacionadas ao estudo de determinação de estruturas. Por exemplo, através da determinação da estrutura cristalina em proteínas complexas, pode-se obter uma melhor compreensão de diversos processos biológicos em escala molecular. Assim novas pesquisas são feitas em relação à doenças crônicas (JONES,2012; BOYLES et al,2016; JOHANNES et al, 2016; TONITI et al,2017). Através da abordagem cristalográfica, na metade do século XX, foi possível o conhecimento de moléculas importantes, como a insulina, hemoglobina e DNA. (TILLEY, 2014). Assim, a Cristalografia tenta explicar como está organizada a matéria cristalina (estrutura), como se forma ou cresce (crescimento cristalino) o empacotamento molecular e quais propriedades apresenta devido a sua organização.

Segundo LIFSHITZ (2007), o cristal é um sólido homogêneo que possui uma ordem interna tridimensional de longo alcance. Os estudos cristalográficos descrevem os modos pelos quais os átomos que formam as “moléculas” e, portanto como estão organizados e como a ordem de longo alcance é produzida. Deve ser reforçado que o arranjo dos átomos de um ponto qualquer de um cristal é sempre idêntico ao arranjo em outro ponto equivalente do mesmo cristal, com exceção de possíveis defeitos do cristal (TILLEY, 2014; FONSECA, 2016).

Para que se possa determinar as estruturas cristalinas, ou seja localizar a posição de todos os átomos pertencentes ao cristal, foi necessário o desenvolvimento que dependeu da descoberta dos raios X e de suas aplicações.

A difração de raios X é uma das mais eficientes técnicas de análise para a determinação de estruturas, pois possui uma alta resolução, suficiente para detalhar a densidade eletrônica (KOVALCHUK, 2011), o que não ocorre com outras técnicas usadas para o conhecimento do arranjo tridimensional dos átomos, tais como: Difração de Nêutrons, Ressonância Magnética Nuclear, Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo, Microscopia Eletrônica e Modelagem Teórica.

No entanto, a importância da aplicação da difração baseia-se na sua capacidade de determinar, a partir da localização dos átomos, as distâncias e ângulos de ligação, o empacotamento molecular, o movimento da molécula no cristal e sua distribuição de carga, resultando numa maior percepção da estrutura eletrônica, tensão molecular e interações intra e inter-moleculares (PICKWORTH, 2010). Atualmente a aplicação da difração de raios X na determinação da estrutura de compostos metálicos, como por exemplo, os derivados metálicos de bases de Schiff tem tido um grande interesse na pesquisa de suas possíveis aplicações.

1.1 – BASES DE SCHIFF

Segundo definição da IUPAC (1997), consideram-se bases de Schiff, os compostos orgânicos que apresentam pelo menos um grupo $R_2C=N-$, em que $R=H$ ou aril e que são formadas a partir da condensação de uma amina primária com um grupo carbonila (IUPAC, 1997). São utilizadas como reagentes analíticos, pois possibilitam sínteses não dispendiosas e simples de muitas substâncias, tanto inorgânicas como orgânicas (COTTON, 1988; COLLISON, 1996).

Nas bases de Schiff a ligação $C=N$ deve apresentar propriedades básicas e uma forte tendência a formar complexos com metais. A força desse tipo de ligação é insuficiente, para sozinha, formar complexos de coordenação, através de um par de elétrons livres, com um íon metálico (PICKWORTH, 2010).

Esses tipos de compostos são considerados importantes devido a sua capacidade de se coordenarem a íons metálicos em diferentes estados de oxidação, modulando suas propriedades (IUPAC, 1997). Além disso, complexos com bases de Schiff podem ainda mimetizar o sítio ativo de sistemas biológicos,

como enzimas antioxidantes, tais como catalases e superóxido dismutases (SOD). Desta forma podem também atuar contra possíveis danos oxidativos causados por íons metálicos, implicados em doenças como Alzheimer ou Parkinson (MELOV *et al*, 2005).

As bases de Schiff e os seus complexos, possuem uma ampla diversidade de aplicações biológicas, sendo estas clínicas, analíticas e farmacológicas. O estudo desse tipo de composto tem atraído à atenção dos químicos que pesquisam na área medicinal (SILVA, 2010), onde os complexos de metais de transição com base de Schiff têm atraído muita atenção devido a suas estruturas interessantes e amplas aplicações potenciais (CERCHIARO *et al*, 2006; KETATA *et al*, 2012; WANNINGER *et al*, 2015).

A pesquisa de compostos contendo ligantes tipo poli-iminas tem interesse pelo potencial destes ligantes de estabelecerem, através dos átomos de nitrogênio, ligações fortes na coordenação com íons de metais de transição (PAL *et al*, 2000, CHOWDHURY *et al*, 2003; BAI *et al*, 2005; DREW *et al*, 2006; SUN *et al*, 2006).

As iminas formam facilmente complexos de coordenação estáveis com a maioria dos metais de transição, reagem rapidamente e são isoladas em meios reacional sem dificuldades. A estabilidade térmica desses compostos, assim como sua facilidade em formar complexos metálicos em diferentes estados de oxidação, torna possível a sua aplicação em processos catalíticos e em estudos bioinorgânicos (FERREIRA *et al*, 2001; VIGATO & TAMBURINI, 2004; COZZI, 2004).

As bases de Schiff apresentam uma abrangente atividade biológica, entre as quais destacam-se a antibacteriana (SARI *et al*, 2003), antifúngica (ECHEVARRIA *et al*, 1999), antimicrobiana (SAKYAN *et al*, 2004), anti HIV (ACOSTA, 2013) e atividade antitumoral (MICHALSKY *et al*, 2002), sendo que algumas bases de Schiff poliméricas também possuem alta atividade antitumoral (SILVA, 2010).

Alguns metais são essenciais a vida, sendo que os seus íons estão presentes no sítio ativo de várias metaloenzimas e metaloproteínas, assim associados a uma grande variedade de funções biológicas vitais (LONTIE, 1984; MAFRA & COZZOLINO, 2004; SABINO, 2014). Os metais-traço mais

abundantes em humanos são o ferro, zinco e cobre, respectivamente (RAE *et al*, 1999; CRICHTON, 2008).

Dessa forma, o objetivo para realização deste trabalho é estudar a caracterização estrutural e teórica de compostos imínicos, analisando parâmetros geométricos, interações intermoleculares e o arranjo molecular das estruturas apresentadas.

CAPÍTULO 2 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A partir da interação da energia com a matéria pode-se realizar a análise estrutural, ou seja, a energia pertencente a uma onda eletromagnética relaciona-se com a matéria e essa responde de acordo com a energia recebida para resultar nos padrões necessários para a análise estrutural (ATKINS, 2010).

Além do conhecimento da composição química, faz-se necessária uma maior compreensão de como é feita a distribuição tridimensional da matéria, pois é de extremo interesse o conhecimento das interações inter e intramoleculares. A extrema importância dos raios X no estudo cristalográfico, vem do fato de o comprimento de onda ser da mesma ordem de grandeza que as distâncias interatômicas (comprimento de onda = $\lambda \approx 1\text{\AA} = 10^{-10}\text{m}$), permitindo de ocorram fenômenos de espalhamento e difração da radiação incidente.

O espalhamento denominado de difração, através de um comprimento de onda da radiação similar ao espaçamento entre os átomos do cristal, vai dar origem ao padrão de difração, ou seja, a um conjunto bem definido de feixes difratados (TILLEY, 2014).

O fator de espalhamento (f) é consequência da capacidade dos átomos em dispersar ondas, como as de raios X, elétrons ou nêutrons. No caso do raios X, estes são espalhados pelos elétrons de cada átomo, sendo que o espalhamento aumenta de acordo com o aumento do número de elétrons, ou seja com o aumento do número atômico. Vale ressaltar, que o fator de espalhamento difere para os raios X, elétrons e nêutrons, uma vez que cada tipo de radiação interage de uma maneira diferente (LADD & PALMER, 1994).

No estado estacionário f_0 é proporcional ao número atômico (Z), e diminui com o ângulo de incidência devido à interferência entre as ondas espalhadas por cada um dos elétrons. O fator de espalhamento, f é expresso pela Equação 1:

$$f = f_0 e^{\frac{2B \sin \theta}{\lambda}} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde: f_0 é o fator de espalhamento do átomo em repouso;

B é a função dependente da temperatura e

$\sin \theta/\lambda$ mostra a dependência do ângulo de difração.

Portanto f é também função da temperatura em que são obtidos os dados de difração. Quanto maior a temperatura em que ocorre o experimento, mais rapidamente é diminuído o poder de espalhamento atômico, em função do ângulo de incidência, devido à vibração atômica (aumento do volume da nuvem eletrônica) gerada pela temperatura.

2.1 – Lei de Bragg

Em 1912, coincidentemente, Sir Willian Bragg e Max von Laue, de forma independente, demonstraram que os raios difratados por cristais podiam ser analisados como sendo raios refletidos pelos planos atômicos do cristal estudado (GIACOVAZZO et al, 2002).

Considerando que a difração depende do ângulo de incidência, do comprimento de onda dos raios-X utilizados e da distribuição dos átomos na cela unitária, pode se dizer que somente será observada a difração quando houver interferência construtiva entre as diversas ondas espalhadas pelos diferentes átomos no cristal.

A Figura 1 mostra um arranjo reticular de átomos alinhados em planos a espaços regulares. Cada plano abaixo do plano 1 acrescenta um “caminho” ao feixe de raios X, tanto na incidência quanto na reflexão. Se este “aumento de caminho” for exatamente igual a um número inteiro de comprimentos de onda (λ), então, todos os planos refletirão em fase, segundo a lei de Bragg (CULLITY, 1967).

Figura 1 - Reflexão por planos sucessivos em um cristal mediante a Lei de Bragg.

Fonte: Buerger, 1966

Assim, para o plano 2 a diferença de caminho corresponde a $FG+GH$ e a condição estabelecida é que $FG + GH = n\lambda$, onde n é um número inteiro. Analisando a geometria da representação, tem-se que $FG = d\sin\theta$ e $GH = d\sin\theta$, portanto:

$$FG + GH = 2 d \sin\theta = n\lambda \quad (\text{Equação 2})$$

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

n = ordem de difração;

λ = comprimento de onda;

d = distância entre os planos hkl sucessivos;

θ = ângulo de incidência que é igual ao ângulo de difração do feixe de raios-X.

A equação 3 representa a lei de Bragg, que estabelece a relação entre o ângulo de incidência do feixe de raios-X e a distância entre os planos do cristal, a fim de que haja a interferência construtiva desejada.

A condição para que um grupo de planos cristalinos paralelos, ordenadamente separados em um cristal, difracte um feixe de raios-X incidente é conhecida como a Lei de Bragg. Esta equação expressa matematicamente a condição para que as ondas difratadas pelos diferentes planos estejam reforçando-se, portanto em fase, obrigando a que a diferença de caminho percorrido por elas deva ser um número inteiro de comprimentos de onda ($n\lambda$).

2.2 – Determinação de Estrutura por Difração de Raios X

Em geral, os monocristais, assim como algumas amostras policristalinas, têm as suas estruturas determinadas por difração de raios X, pois trata-se de uma técnica simples e muito eficiente.

Neste estudo utiliza-se um pequeno cristal da amostra, com dimensões de décimo de milímetro, para que se possa fazer as medidas dos ângulos e das intensidades das reflexões. Então é realizada a determinação da cela unitária (unidade de repetição do cristal), que será definida através dos dados dos parâmetros lineares (a , b , c) e angulares (α , β , γ). É realizada uma varredura prévia no cristal, dando origem a um conjunto de vetores, geralmente 25 reflexões, que serão coletadas com ampla variação do ângulo de Bragg. Esses vetores irão compor a matriz de orientação, a partir da qual todas as reflexões serão indexadas.

Através da coleta de dados são registradas as posições e intensidades de cada feixe difratado. A variação do ângulo de Bragg (intervalo angular de coleta), é definida de acordo com a radiação utilizada e a simetria do cristal. Os dados serão armazenados em arquivos com informações para cada reflexão.

Coletadas as reflexões inicia-se o processo com as correções das intensidades através dos fatores:

Fator de Lorentz: O fator de Lorentz surge nos cálculos de redução de dados, devido aos pontos no espaço recíproco. Dependendo do método usado para registrar a intensidade de reflexão e na posição do ponto no espaço recíproco, os tempos necessários para atravessar a esfera de Ewald são diferentes. A correção de Lorentz simplesmente leva em conta esse fator. O tempo em que

um ponto está em posição de difração depende de dois fatores: a posição do ponto e a velocidade com que ele varre a esfera de reflexão, ou seja depende da técnica experimental utilizada na coleta de dados de intensidade (GIACOVAZZO et al, 2002).

Fator de Polarização: A correção de polarização depende do estado de polarização do feixe de raio X incidente e do ângulo de dispersão do feixe difratado. Pode – se afirmar que quando um feixe totalmente não polarizado é difratado por um cristal, a intensidade difratada é afetada pelo fator de polarização (GIACOVAZZO et al, 2002).

Fator de Absorção: De acordo com a lei de Beer, a absorção reduz a intensidade de um feixe de raios X que viaja através de um dado material, na qual depende do tipo de material e do comprimento do percurso percorrido pela radiação (GIACOVAZZO et al, 2002).

Os fatores de estrutura são obtidos a partir das intensidades medidas, que nada mais são que as amplitudes dos feixes difratados, corrigidos e elevados ao quadrado, ou seja para cada direção, a soma das ondas espalhadas por todos os átomos da cela unitária naquela direção, elevada ao quadrado. Para que se possa obter a intensidade total da radiação espalhada pela cela unitária, o espalhamento de todos os átomos presentes deve ser combinado. A equação 4, representa o fator de estrutura que pode fornecer acesso direto as coordenadas atômicas no espaço direto (xyz) e aos índices do plano de difração no espaço recíproco (hkl).

$$F_{hkl} = \sum_1^N f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (\text{Equação 4})$$

A intensidade das reflexões coletadas é proporcional ao quadrado do valor F_{hkl} de forma que a I_{hkl} pode fornecer apenas o modulo do F_{hkl} . A amplitude de F_{hkl} , dá a razão entre a amplitude da onda resultante das ondas dispersas pela totalidade dos átomos e a onda que seria dispersa por um elétron livre, situado na origem da estrutura.

Existe uma limitação importante em Cristalografia Estrutural chamado de problema da fase. Este problema é baseado na impossibilidade de se reconstruir a densidade de espalhamento e essa situação constitui um obstáculo básico para a determinação de qualquer estrutura cristalina, ou melhor dizendo

o ângulo da fase da reflexão, Φ_{hkl} não pode ser obtido diretamente com base na intensidade.

Para solucionar este problema da fase, foram desenvolvidos métodos matemáticos para a determinação de fases, e conseqüentemente para a localização dos átomos na cela unitária. Os principais métodos utilizados são a Função de Patterson e os Métodos Diretos.

- a) Método de Patterson: consiste no cálculo de uma série de Fourier que utilizando valores de $|F_{hkl}|^2$ como coeficientes da série, produz informações a respeito da estrutura. Essa função fornece um mapa dos vetores interatômicos, e essas informações podem ser interpretadas para se criar um modelo da estrutura, e então aperfeiçoadas através de refinamentos. É um método bastante útil na determinação das posições de átomos mais pesados (com maior número atômico, geralmente acima do Flúor) na cela e é mais viável na solução de estruturas de compostos contendo átomos mais pesados.
- b) Métodos Diretos: são puramente matemáticos e permitem determinar as fases de um certo arranjo de F_{hkl} , através de relações de desigualdades entre as amplitudes das ondas difratadas. Este método considera que a função de distribuição de densidade eletrônica dentro de uma cela unitária deve ser sempre positiva. Isso significa que a densidade eletrônica é diferente de zero somente nos locais onde existem átomos e estes átomos, por sua vez, são discretos e esfericamente simétricos em uma primeira aproximação (pontuais). Estas propriedades foram aplicadas a desigualdades determinantes, que resultaram nas principais fórmulas de determinação de fases. Uma vez definido um conjunto de fases é possível obter um mapa de densidade eletrônica do qual pode-se extrair um modelo estrutural inicial parcial ou completo da estrutura.

Após serem encontradas as fases, pelo Método Direto ou outros métodos, é realizado o refinamento da estrutura, ou seja, o ajuste do modelo inicial. Para iniciar a etapa de refinamento, o modelo deve conter uma coleção

de parâmetros que especificam as localizações da maior parte dos átomos dentro da cela unitária.

O ajuste, então, deve ser feito com relação às intensidades das reflexões medidas. Portanto, para o refinamento, supõe-se que a estrutura contém todos os átomos e a partir daí, localizam-se os átomos restantes ou ajusta-se a posição dos já encontrados. Utiliza-se o método dos mínimos quadrados para que se possa aperfeiçoar ao máximo o posicionamento dos átomos na estrutura, uma vez que este método permite a variação das posições atômicas até que a melhor concordância entre os fatores calculados e observados (F_c e F_o) seja atingida. Um índice residual final informa o quão correto está o modelo proposto.

CAPÍTULO 3 – TEORIA QUÂNTICA

Os avanços computacionais dos últimos anos e sua agregação na ciência, proporcionou um crescimento nas pesquisas que utilizam métodos teóricos, pois possibilitou sua aplicação em diversas áreas que dependiam de tal evolução para continuação de seus estudos. Vale ressaltar, que o uso do cálculo teórico têm apresentado um grande interesse pelos pesquisadores da área da Química, seja para a compreensão das suas estruturas ou para o estudo dos mecanismos de reações.

Há diversas pesquisas sendo realizadas com o intuito de determinar de maneira mais exata as propriedades dos sistemas atômicos e moleculares, que são encontrados através da solução da Equação de Schrodinger (MCWEENY, 1969; COSTA, 2012). Entretanto, esse método só torna-se eficaz para sistemas monoelétrônicos, ou seja átomos hidrogenóides. Quando o sistema a ser estudado for polieletrônico, a resolução torna-se fora de alcance. Logo para que se possa chegar a um resultado satisfatório a solução é realizar aproximações, como por exemplo a de Born e Oppenheimer, onde ocorre a separação dos movimentos nucleares e eletrônicos, e simplifica-se o tratamento do sistema (LEVINE, 2000). Esse tipo de aproximação torna-se possível quando os núcleos mais pesados movem-se lentamente em relação aos movimentos dos elétrons. Assim, pode se considerar uma boa aproximação quando os elétrons da molécula são considerados e movimentam-se em um campo fixo formado pelos núcleos (VARELA JUNIOR, 2011).

Há um outro método para solucionar o problema, o qual baseia-se fundamentalmente na densidade eletrônica $[\rho(r)]$. Assim, a equação de Schrodinger de N elétrons com a função de onda com N variáveis (quando não se considera o spin) pode escrever uma equação de densidade eletrônica com apenas três variáveis. A resolução exata dessa equação foi elaborada por Hohenberg e Kohn (HK), em 1964, e ficou conhecida como a Teoria do Funcional de Densidade (DFT – Density Functional Theory) (KOCH e HOLTHAUSEN, 2001).

Além disso a evolução do DFT deu-se através da criação de funcionais de troca-correlação mais precisos e de algoritmos eficientes de

integração numérica. Logo, a pesquisa de problemas de interesse químico, utilizando o DFT, deu-se principalmente pela integração desse método em diversos pacotes de cálculos de estrutura eletrônica – GAMES, NWECHAM, SIESTA, GAUSSIAN -, dentre outros (MORGON E CUSTÓDIO, 1995; COSTA, 2012).

Entretanto, em 1965, Kohn e Sham, propuseram um novo método de controlar o problema de se encontrar o funcional de energia cinética, consequentemente, o método Kohn – Sham (KS), como havia ficado conhecido, permitiu realizar cálculos de DFT (KOWN, SHAM, 1965).

Desse modo, diferentemente de outros métodos, dentre os quais pode-se citar o método semi empírico, que possibilita, tanto quanto possível, se aproximar do Hartree Forck, o DFT relaciona-se com a solução exata do problema (GUIMARÃES, 2013).

3.1 Teoria do Funcional de Densidade

Entre os principais objetivos da Química Quântica, está a predição das propriedades moleculares quantitativamente ou das tendências qualitativas dessas propriedades e demonstrar a natureza das ligações químicas.

A partir desses interesses a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) surgiu como uma alternativa aos métodos já existentes (*ab initio* e *semi empírico*) no estudo das propriedades do estado fundamental de sistemas moleculares. O uso da metodologia do Funcional de Densidade apresenta a vantagem, sobre os *ab initio* padrão (métodos baseados nas equações de Hartree Fock – HF), do ganho em velocidade computacional e espaço de memória computacional (MORGON & CUSTODIO, 1995).

Pode-se dizer que o objetivo do DFT é substituir a função de onda utilizada no Hartree Fock pela densidade eletrônica, ou seja, substituir por uma integral (funcional) que é uma função da densidade eletrônica, pois este método considera as interações instantâneas de pares de elétrons com spins opostos (LEACH, 1996; SMITH, 1996).

Hohenberg e Kohn provaram que a densidade eletrônica é responsável por fornecer a função de onda de muitos corpos, bem como seu

potencial, sendo que este caminho leva a todas as outras propriedades. Desse modo é possível dizer que:

$$E(\rho) = E_{\text{clássico}}[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (\text{Equação 5})$$

Onde $E_{\text{Clássico}}[\rho]$ é a soma das contribuições da energia cinética, das interações elétron-núcleo e da energia potencial elétron-elétron clássica, e $E_{\text{xc}}[\rho]$ é a energia de troca-correlação. O termo $E_{\text{xc}}[\rho]$ considera todos os efeitos elétron-elétron não clássicos provenientes do spin e aplica pequenas correções à parcela de energia cinética de $E_{\text{Clássicos}}$ que surge das interações elétron-elétron.

A DFT é representada a partir de dois postulados:

- a) A função de onda do estado fundamental e todas as propriedades deste estado são funcionais da densidade eletrônica $\rho(r)$;
- b) A energia do estado fundamental de um sistema multieletrônico sob um dado potencial externo $v(r)$ pode ser escrita como:

$$E_v[\rho(r)] = \int v(r) \rho(r) dr + F[\rho] \quad (\text{Equação 6})$$

Onde F é denominado funcional universal de ρ , que independe do potencial externo $v(r)$ (MORGON & CUSTODIO, 1995).

Há uma vasta quantidade de funcionais para serem utilizadas nos cálculos de DFT, cabe escolher a mais apropriada ao sistema em estudo, pois a qualidade do resultado do cálculo é estabelecida pela melhor representação do termo de troca – correlação, ou seja vai depender do funcional que será utilizado.

O B3LYP é um funcional frequentemente utilizado por possuir características de um funcional híbrido, ou seja, combina termos de troca pertencentes ao HF com parâmetros empíricos (PETER, 1992). Apesar do desenvolvimento de outras funcionais, o uso do B3LYP continua sendo comumente utilizado para realizar os cálculos. Muitas pesquisas têm utilizado o funcional B3LYP para comparações de dados cristalográficos com os teóricos, semelhantes com os apresentados neste trabalho (KOSAR, 2011; INKAYA *et al*, 2012; IKAYA *et al*, 2012; SUDHA *et al*, 2012; TAIB *et al*, 2014; MUTHU *et al*, 2015; PRASAD *et al*, 2015; ALAM, 2015; ASATH *et al*, 2016; SENTHILKUMAR *et al*, 2017).

CAPÍTULO 4 - OBJETIVO

A proposta deste trabalho é a investigação estrutural através da difração de raios-X de monocristal e a realização de cálculos teóricos para a verificação das propriedades eletrônicas dos seguintes compostos imínicos:

NOMENCLATURA	SIGLA
Azoteto de Fenilamino((2-(piridina-2-il -metil)hidrazinil) metanotiol zinco(II)	ASZ
Perclorato de mer-bis-2-(piridin-2-il)-N[(1Z)-1-(piridin-2-il) etilideno]etanamidazinc(II).	Zn(apyepy)
N-(piridin-4-il)-benzamida	CW2-10A
Perclorato de N,N'-(etano-1,2-diil)bis(1-(1H-imidazol-2-il) metanimina)cobre(II)	Cu (denim)
Perclorato de N-[1(Z)-1-(piridin-2-il) etilideno]-N'-(2-[(1Z)-1-(piridin-2-il)etilideno]amino)etil)propano-1,3-diaminacobre(II).	[Cu(apy-apn)]

4.1 Objetivos Específicos

- a) Determinar as características estruturais dos compostos imínicos através dos dados da difração de raios X: cálculos de ângulos e distâncias de ligação Inter e intramoleculares, verificação de planos especiais na molécula, cálculos de ângulos diedros e de torção;
- b) Realizar cálculos de frequências vibracionais, a fim de caracterizar as atribuições dos modos vibracionais dos sistemas estudados, através da Teoria do Funcional de Densidade, utilizando o funcional B3LYP;
- c) Correlacionar os resultados cristalográficos com as frequências vibracionais oriundas dos cálculos teóricos.

CAPÍTULO 5 – METODOLOGIA

5.1 Amostragem

Os monocristais utilizados neste trabalho, foram obtidos com:

1) O pesquisador Farhad A. Afkhami do Departamento de Química Inorgânica, Universidade de Tabriz no Irã: ASZ.

2) A pesquisadora Ana Maria da Costa Ferreira do Laboratório de Bioinorgânica, Catálise e Farmacologia do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (Campus São Paulo): Zn(apyp), CW2-10A, Cu (denim) e [Cu(apyp-apn)].

Todos os monocristais têm as suas sínteses detalhadas logo abaixo, tendo em vista que os mesmos foram sintetizados pelos grupos do pesquisadores já mencionados.

O monocristal denominado ASZ, oriundo do pesquisador Farhad A. Afkhami, estava em perfeitas condições para ser analisado e não precisou passar pelo processo de recristalização.

Dentre os monocristais enviados pela Dra Ana Maria da Costa Ferreira, o denominado Zn(apyp), precisou ser recristalizado. O composto foi recristalizado utilizando metanol, em temperatura ambiente, por evaporação lenta, obtendo-se assim monocristais apropriados para a coleta de dados. Os cristais do ligante CW2-10A e dos complexos Cu(denim) e [Cu(apyp-apn)], estavam em perfeitas condições e não precisaram passar pela etapa de recristalização.

5.2 Síntese

5.2.1 Azoteto de Fenilamino((2-(piridina-2-il -metil)hidrazinil) metanotiol zinco(II) - (ASZ).

O ligante foi preparado pela modificação do método publicado por LOBANA *et al* (2010) e ILIES *et al* (2015). Foram adicionados 4-Feniltiosemicarbazida (0.167 g, 1 mmol) em etanol (30 mL), foi adicionado lentamente 2-formilpiridina (0.107 g, 1 mmol) e algumas gotas de HCl.

O complexo ASZ foi sintetizado através de uma reação orgânica, utilizando o ligante preparado (0.026 g, 0.10 mmol) com $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (0.10 mmol) e azida de sódio (0.065 g, 1.0 mmol), usando um método de gradiente termal em um balão com etanol (10 mL) como solvente. O balão foi imerso em banho de óleo com uma temperatura de 60 °C. Após 5 dias, os cristais formados foram lavados com acetona e éter e secos no ar.

Análise elementar: $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_7\text{SZn}$: C, 42,93; H, 3,33; N, 26,96. C, 43,06; H, 3,41; N, 26,73%.

5.2.2 Perclorato de *mer*-bis-2-(piridin-2-il)- $M[(1Z)$ -1-(piridin-2-il) etiledeno]etanamidazinc(II) - $[\text{Zn}(\text{apyepy})_2](\text{ClO}_4)_2$

Foram utilizadas 2(2-aminoetil)piridina (5 mmol) e 2-acetilpiridina (5 mmol) em 20 mL de metanol seco. À solução, foram adicionados $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2.5 mmol). O sólido branco produzido no curso da reação foi filtrado e lavado com etanol.

Análise elementar: C, 45,1; H, 4,19; N, 11,3. Calculado para a espécie $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{O}_9\text{Zn}$ ou $[\text{Zn}(\text{apyepy})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: C, 45,80; H, 4,66; N, 11,40%.

5.2.3 N-(piridin-4-il)-benzamida - (CW2- 10A)

Suportado em banho de gelo, em um balão de reação foram adicionados 4-aminopiridina (2,1 mmol) dissolvidos em 20 mL de diclorometano seco. Posteriormente à mistura foram adicionados cloreto de benzoíla (2 mmol) e a mistura foi agitada a 0 °C. Em seguida foram adicionados 330 mL de trietilamina e a reação foi mantida a temperatura ambiente. Após 24h de reação o precipitado branco obtido (NH_4Cl) foi filtrado, lavado com diclorometano e descartado. O sobrenadante foi concentrado em evaporador rotatório e sobre a solução foram adicionados cerca de 10 mL de n-hexano. Um precipitado branco e microcristalino foi obtido e filtrado. O sólido foi lavado com éter dietílico e seco a pressão reduzida.

5.2.4 Perclorato de *N*-[1(*Z*)-1-(piridin-2-il)etilideno]-*N'*-(2-[(1*Z*)-1-(piridin-2-il)etilideno]amino)etil)propano-1,3-diaminacobre(II) – [Cu(*apy-apn*)]

Foram utilizadas (2-aminoetil)propanodiamina (0,5 mmol) e 2-acetilpiridina (0,5 mmol) em 20 mL de metanol seco. À solução, foram adicionados Cu(ClO₄)₂·6H₂O (0,5 mmol). O sólido azul produzido no curso da reação foi filtrado e lavado com água e éter dietílico.

Análise elementar: C, 38.0; H, 4.23; N, 11.9. Calculado para a espécie [Cu(C₁₉H₂₄N₅)](ClO₄)₂: C, 38.90; H, 4.30; N, 11.95%. FTIR (cm⁻¹, KBr): 3237, ν (O-H); 1427, 1575, 1666, ν (C=C and C=N); 1380, ν (CH₂ and CH₃); 760, ν (C-H, Ph); 618, 1046 ν (Cl-O).

5.3 Difração de Raios X

Com ajuda de um microscópio de luz polarizada, escolheu-se monocristais de dimensões adequadas, que foram colados em uma fibra de vidro fixada na cabeça goniométrica do difratômetro.

Neste estudo, para a coleta de dados das intensidades dos feixes difratados das amostras ASZ e Zn(*apyepy*), utilizou-se o difratômetro Enraf-Nonius Kappa CCD usando MoK α radiação (0,71073 Å) monocromatizada por grafite, à temperatura ambiente (298 K), instalado no laboratório de Cristalografia do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo.

A coleta de dados das amostras CW2-10A e dos complexos Cu(*denim*) e [Cu(*apy-apn*)], foram coletadas no difratômetro BRUKER APEX II Duo, e sistema OXFORD de baixa temperatura, instalado no laboratório de Difração de Raios X de Monocristal da Central de Análises Químicas e Instrumentais (CAQI) do Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo.

A determinação dos parâmetros de cela foi realizada usando todas as reflexões com o software Bruker SAINT(BRUKER, 2012) incluso no pacote APEX2 (BRUKER, 2012). A redução e integração dos dados foram realizados usando o software Bruker SAINT(BRUKER, 2012).

As estruturas foram resolvidas e refinadas utilizando o software SHELXS-2013 (FARRUGIA, 2012), incluso no sistema WinGX (FARRUGIA,

2012). As representações das moléculas foram feitas com ORTEP-3 para Windows (FARRUGIA, 2012), e as figuras foram obtidas usando ORTEP-3 para Windows (FARRUGIA, 2012). Análises de geometria e interações foram realizados usando o programa Platon (SPEK, 2003). Para a exploração das interações intermoleculares, foi usado Mercury (MACRAE *et al*, 2008). As superfícies de Hirshfeld e os gráficos de impressão digital 2D foram realizados usando Crystalexplorer (HIRSHFELD, 1977).

5.4 Cálculos Químicos Quânticos

Os cálculos aplicados as estruturas foram realizados utilizando a Teoria Funcional de Densidade (DFT), com o funcional híbrido B3LYP. Os cálculos foram realizados utilizando o conjunto de base 6-31G ++, exceto para os átomos de zinco e cobre onde foi utilizado a base LANL2DZ. A otimização da geometria e cálculos de frequência vibracional foram feitas pelo software Gaussian 09 (FRISCH *et al*, 2009). As estruturas utilizadas para o cálculo foram baseadas nas estruturas obtidas por difração de raios X.

5.5 Infravermelho

As medidas na região do infravermelho foram realizadas com um equipamento da SHIMADZU modelo IRAffinity 1 Fourier Transform Infrared Spectrophotometer entre 400 e 4000 cm^{-1} , pertencente à Central Analítica (CAQI) do Instituto de Química de São Carlos.

A análise do FTIR (cm^{-1} , KBr) para o ASZ apresentou as seguintes bandas: 2058, 1602, 1492, 1251, 686.

CAPÍTULO 6 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Azoteto de Fenilamino ((2- (piridina-2- il -metil) hidrazinil) metanotiol zinco(II) - ASZ

O complexo identificado como azoteto de fenilamino ((2-(piridina-2-il-metil) hidrazinil) metanotiol zinco(II) – ASZ, teve seus dados de cela unitária determinados usando reflexões num intervalo de coleta (2θ) entre $3,1^\circ$ à $27,5^\circ$. Identificado como pertencente ao sistema triclinico. Foram medidas as reflexões com índices de Miller no intervalo $-8 \leq h \leq 7$; $-10 \leq k \leq 10$; $-17 \leq l \leq 17$, sendo coletadas 9223 reflexões, das quais 3259 são reflexões independentes; destas 2896 foram consideradas reflexões observadas [$I > 2.0 \sigma(I)$]. Possui fórmula química $[\text{Zn}(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_7\text{S})]$, pertencente ao grupo espacial $P\bar{1}$ tendo os parâmetros de rede: $a = 6,822(5)$, $b = 8,068(5)$, $c = 13,362(5)$ Å, $\alpha = 97,115(5)$, $\beta = 96,895(5)$ e $\gamma = 99,021(5)^\circ$, $Z = 2$ moléculas/cela unitária, $V = 713,4(7)$ Å³ e $F(000) = 368$. O final do refinamento foi considerado quando o deslocamento/ erro tornou-se $\leq 0,01$, e com as densidades eletrônicas residuais mínima e máxima de $-1,42$ e $2,19$ e/Å³ respectivamente, próximas do átomo de Zn, confirmando que todos os átomos foram identificados e quando os índices de discordância foram $R = 0,0774$; $wR^2 = 0,2302$; $S = 1,07$. A representação ORTEP, com 50% de probabilidade, da molécula com os átomos identificados está apresentada na Figura 2.

Figura 2 - Representação ORTEP com 50% de probabilidade do complexo ASZ

A estrutura do complexo ASZ consiste de 2 moléculas por cela unitária, num arranjo molecular feito por unidades discretas em um arranjo planar, com as unidades distribuídas paralelamente na cela unitária. O átomo central de zinco tem geometria quadrado planar sendo ligado a 3 átomos de nitrogênio e um de enxofre. A Tabela 2 apresenta um resumo dos principais dados cristalográficos e os valores obtidos e adotados no refinamento.

Tabela 1 - Resumo dos principais dados cristalográficos para o complexo ASZ

Fórmula Molecular	C ₁₃ H ₁₁ N ₇ SZn
Massa Molecular	362,74
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo Espacial	P $\bar{1}$
a, b, c (Å)	6,822(5), 8,068(5), 13,362(5)
α , β , γ (°)	97,115(5), 96,895(5), 99,021(5)
Z (moléculas / cela unitária)	2
V (Å) ³	713,4(7)
Densidade calculada (mg.m ⁻³)	1,689
F(000)	368
Dimensões do cristal (mm)	0,06 x 0,02 x 0,01
Radiação (λ (Å))	0,71073
Temperatura (K)	293
N _{ref} ; N _{par}	3259 ; 200
Nobs ($I > 2.0\sigma(I)$)	2896
R ; wR ² ; S	0,0774; 0,2302; 1.07

As distâncias e os ângulos de ligação obtidos através do PLATON, estão de acordo com o esperado. A Tabela 3 apresenta os resultados das distancias e ângulos de ligações obtidos através dos resultados do raio X e dos cálculos de DFT. Os comprimentos de ligação envolvendo os átomos de Zinco, Enxofre e Nitrogênio, que foram obtidos experimentalmente (Zn-S = 2,151 Å, Zn-N1 = 1,934 Å, Zn-N2 = 1,848 Å, Zn-N4 = 1,888 Å e S-C7 = 1,751 Å) apresentam resultados bem semelhantes com estruturas análogas encontradas na literatura por KASUGA *et al* (1999) (Zn-S = 2,373(9) Å, Zn-N = 2,143(2) Å e S-C = 1,739(3) Å), ZHOU (2008) (Zn-S = 2,458(13) Å, Zn-N = 2,134(3) Å e S-C = 1,744(4) Å) e RAVOOF (2012) (Zn-S = 2,488(6) Å, Zn-N = 2,186(17) Å e S-C = 1,824(2) Å). Os ângulos de ligação obtidos experimentalmente e teoricamente foram comparados com as estruturas semelhantes encontradas na literatura, onde RAVOOF (2012) identificou os ângulos para o S-Zn-N: 150,83°, 94,63°, 90,44°, 154,15°, 109,70°, 90,04°. Além disso, alguns estudos tem apresentado ângulos para o N-Zn-N com os seguintes valores: 75,40, 90,36, 113,82, 74,43, 107,46, 173,15, 74,11, 95,12 e 155,73 (ZHOU, 2008; RAVOOF, 2012; HE, 2014).

Tabela 2 – Distâncias e ângulos de ligação para o ASZ

	Dados Experimentais	Dados Teóricos
<i>Distância de Ligação (Å)</i>		
Zn-S	2,151(16)	2,420
Zn-N1	1,934(14)	2,222
Zn-N2	1,848(14)	2,194
Zn-N4	1,888(14)	1,977
S-C7	1,751(13)	1,759
N7-C8	1,403(10)	1,412
N2-N3	1,390(10)	1,342
N4-N5	1,180(9)	1,215
N5-N6	1,160(8)	1,153
<i>Ângulo de Ligação (°)</i>		
S-Zn-N1	170,15(1)	148,237
S-Zn-N2	86,67(1)	79,076
S-Zn-N4	96,16(1)	119,159
N1-Zn-N2	83,50(1)	74,270
N1-Zn-N4	93,69(1)	91,264
N2-Zn-N4	176,28(1)	157,063
Zn-S-C7	95,36(1)	95,526
C7-N-C9	130,90(1)	133,056
Zn-N1-C1	128,80(1)	125,330
Zn-N1-C5	111,70(1)	114,470
C1-N1-C5	119,50(1)	119,872
Zn-N2-N3	125,90(1)	122,687
Zn-N2-C6	117,50(1)	117,101
N3-N2-C6	116,40(1)	120,110
N2-N3-C7	108,00(1)	113,346
Zn-N4-N5	124,30(1)	130,738
N4-N5-N6	175,60(1)	176,492

Através da análise dos dados apresentados na Tabela 3 pode-se observar que, em geral, os parâmetros estruturais (comprimentos e ângulos de ligação) obtidos por cálculos do DFT estão de acordo com os resultados obtidos experimentalmente.

Os resultados teóricos também são coerentes com os parâmetros estruturais encontrados na literatura (RAVOOF, 2012; RAVOOF, 2012; HE, 2014), com poucas diferenças. Os valores dos ângulos diedros, por exemplo, são aqueles com maior discrepância entre dados experimentais e teóricos. É importante observar que os cálculos do DFT foram realizados, considerando que a molécula foi isolada no vácuo, enquanto que os resultados experimentais foram obtidos a partir dos dados de cristal. Portanto, a discrepância desses valores é esperada. A Tabela 4, apresenta os valores dos principais ângulos diedros.

Tabela 3 – Ângulos diedros (°) para o ASZ

Ângulos Diedros	Dados Experimentais	Dados Teóricos
N2-Zn-S-C7	-1,46(1)	-9,969
N4-Zn-S-C7	176,10(1)	155,127
N2-Zn-N1-C1	-177,70(1)	176,876
N2-Zn-N1-C5	1,80(1)	3,491
N4-Zn-N1-C1	4,70(1)	14,926
N4-Zn-N1-C5	-175,80(1)	-158,459
S-Zn-N2-C6	177,80(1)	-163,927
C8-N7-C7-S	178,10(1)	179,234
C8-N7-C7-N3	-1,50(1)	-2,496
C7-N-C9-C10	2,80(1)	-6,644
Zn-N1-C1-C2	179,80(1)	-174,660
Zn-N1-C5-C4	-178,80(1)	175,314

Na tabela 5 é apresentada a interação de hidrogênio com os respectivos distâncias e ângulos, da estrutura do complexo ASZ.

Tabela 4 - Ligação de Hidrogênio do complexo ASZ (Å, °)

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	d(D-H...A) (°)	Códigos de simetria
N7-H6...N6	0.86	2.18	3.04 (2)	174	-x, -1-y, 1-z

Na construção da rede cristalina, formam-se dímeros por meio da ligação de hidrogênio entre N₇-H₆...N₆ com uma distância de 2,18 Å. A Figura 3 mostra a representação gráfica das interações não clássicas do complexo e a Figura 4 apresenta a representação do empacotamento cristalino do ASZ.

Figura 3 - Ligação de hidrogênio entre N7-H6...N6

Figura 4 - Representação do empacotamento cristalino do complexo ASZ

6.1.1 Análise das Superfícies de Hirshfeld para o complexo ASZ.

Uma importante ferramenta utilizada para que se possa melhor compreender a análise das interações intermoleculares de um empacotamento cristalino é através do estudo das superfícies de Hirshfeld (SPACKMAN; JAYATILAKA, 2009). A metodologia utilizada na análise das superfícies, destaca com mais clareza as áreas onde ocorrem as ligações de hidrogênio assim como as interações π - π . Ao analisar utilizando d_{norm} (isto é, tanto as distâncias da molécula interna até a superfície de Hirshfeld – d_i – quanto as distâncias de uma molécula externa até a superfície de Hirshfeld – d_e – são analisadas) pode-se observar através das cores que quando as regiões estão vermelhas, isso indica uma região de maior contato interatômico, enquanto que regiões brancas e azuis indicam regiões de interações mais fracas. (SPACKMAN; MCKINNON, 2002).

A Figura 5, apresenta a superfície de Hirshfeld do complexo ASZ. De acordo com as cores, pode-se identificar as áreas que possuem maiores contatos interatômicos (vermelho) e as regiões com interações mais fracas (azul e branca). De acordo com a figura, percebe-se que as regiões com maiores interações ocorre na região onde está localizada as ligações de hidrogênio, $\text{N}_7\text{-H}_6\cdots\text{N}_6$.

Figura 5 - Superfície de Hirshfeld dnorm do ASZ

Ao analisar as superfícies através da forma indexada, como apresentada na Figura 6, a mesma será capaz de identificar as regiões que apresentam interações do tipo π - π e C-H... π . Essa identificação será representada através das cores vermelhas, na qual indica que a região é receptora e a cor azul indica que a região é doadora de hidrogênios, onde as duas moléculas se tocam (SPACKMAN; JAYATILAKA, 2009). Como pode-se perceber na imagem, as regiões que estão com as cores vermelhas e azuis são as mais próximas aos anéis aromáticos, indicando possíveis ligações π - π . Uma outra região que possui indicações de possíveis ligações π - π é entre as ligações do C₅ – C₆ (distância de ligação 1,453 Å) e o N₂ e N₃ (distância de ligação 1,390 Å).

Figura 6 - Superfície de Hirshfeld indexada do ASZ

Os gráficos de impressão digital são gráficos bidimensionais a fim de representar a contribuição percentual de cada tipo de interação presente na molécula ou seja fornece uma informação única para cada molécula (SPACKMAN; MCKINNON, 2002). A Figura 7 apresenta os gráficos para o complexo ASZ com as representações percentuais, onde as ligações H··H corresponde a 32,5% das interações envolvidas no complexo. A interação envolvendo os átomos N··H possui uma contribuição de 13,4%.

Figura 7 - Gráficos de impressão digital para o complexo ASZ

6.1.2 Cálculos Teóricos para o complexo ASZ.

Como já citado, os parâmetros geométricos e as propriedades físico-químicas foram calculadas para todas as estruturas presentes neste trabalho, usando o funcional B3LYP e a base 6-31G ++, exceto para o átomo de zinco onde foi utilizado a base LANL2DZ.

A estrutura ASZ otimizada por cálculos quânticos é muito semelhante à estrutura experimental, com uma RMSD de 0,373 Å, como pode ser visto na Figura 8. A superposição das estruturas mostra pequenas distorções e as diferenças mais significativas ocorrem na posição do grupo azida, nas ligações Zn-S e Zn-N₁ e em duas ligações C₁₂-C₁₃ no anel aromático.

Figura 8 - Superposição da estruturas do complexo ASZ obtidas por Difração de Raios X (azul) e Cálculos Quânticos (vermelho)

Também foram calculadas propriedades físico-químicas para ambas as estruturas, experimental e teórica. Utilizando a fórmula proposta por PEARSON (1986), a eletronegatividade, a dureza química e a moleza foram calculadas da seguinte forma: $\chi = \frac{I+A}{2}$ (eletronegatividade), $\eta = \frac{I-A}{2}$ (dureza química), $S = \frac{1}{2} \eta$ (moleza), onde I (-EHOMO) e A (-ELUMO) [MUTHU *et al*, 2015]. A Tabela 6 mostra as propriedades físico-químicas do ASZ.

Tabela 5 - Propriedades Físico Químicas calculadas para o ASZ

PROPRIEDADES	EXPERIMENTAL	TEÓRICA
Polarizabilidade Isotrópica (Bohr ³)	286,69	306,87
HOMO (eV)	-0,200	-0,222
LUMO(eV)	-0,123	-0,111
E _{HOMO} - E _{LUMO} (eV)	0,077	0,111
Momento de Dipolo (Debye)	10,920	9,370
Eletronegatividade (eV)	0,161	0,166
Dureza	0,038	0,056
Moleza	26,030	17,970

As análises das propriedades físico-químicas permitem inferir que os valores de Polarizabilidade Isotrópica apresentam pequenas variações entre as estruturas ASZ experimentais e teóricas, bem como a dureza química e a moleza. Em geral, não há variação significativa dos resultados das propriedades físico-químicas quando comparadas as estruturas ASZ experimentais e teóricas.

Os Orbitais Moleculares Ocupados de Maior Energia (HOMO) e os Orbitais Moleculares Desocupados de Menor Energia (LUMO), também conhecidos como Orbitais Moleculares de Fronteira (FMO's), desempenham um papel importante na determinação da reatividade química, propriedades físico-químicas e estabilidade das moléculas (ALAM; LEE, 2015). Além disso, o caráter de doação de elétrons e de aceitação de elétrons de uma molécula são frequentemente relacionados à energia HOMO (E_{HOMO}) e energia LUMO (E_{LUMO}), respectivamente.

A partir das análises dos orbitais moleculares, observamos que a alta contribuição de átomos para HOMO é dada através da azida, enxofre e alguns átomos de nitrogênio. Por outro lado, o LUMO é distribuído uniformemente ao longo das estruturas ASZ, porém a principal diferença entre o LUMO da estrutura experimental para a teórica é a contribuição do átomo de enxofre que aparece apenas na estrutura teórica. A Figura 9 (a e b) apresenta os orbitais HOMO e LUMO para a estrutura experimental e a estrutura teórica.

Figura 9 - Distribuição dos orbitais HOMO e LUMO para o complexo ASZ:
a) Experimental e b) Teórico

O Mapa do Potencial Eletrostático (MPE) é usado para determinar a reatividade química de moléculas através da distribuição de carga, também define as regiões com maior potencial negativo e positivo em uma molécula e permite uma interpretação qualitativa de reações eletrofílicas e nucleofílicas em sistemas biológicos (KOSAR, ALBAYRAK, 2011; TAIBA *et al*, 2014; ALAM, LEE, 2015). A Figura 10 mostra o MEP para as estruturas experimental e teórica. As regiões em azul e vermelho indicando potencial positivo e negativo, respectivamente. As regiões vermelhas indicam uma maior possibilidade de ataque eletrofílico, como pode ser observado que as regiões com maior potencial negativo estão ao redor do grupo azida, em ambas as estruturas, e as regiões com maior potencial positivo estão próximas aos átomos de carbono (C_3 e C_4) localizados no anel aromático.

O espectro de FTIR do ASZ foi calculado na faixa espectral de 400-4000 cm^{-1} (Figura 11 a e b). Após a análise dos comprimentos de onda para as estruturas experimentais e teóricas, pode-se perceber que existem pequenas diferenças nos valores como esperado, uma vez que o FT-IR teórico foi obtido por cálculos realizados num ambiente de vácuo simulado, ao contrário do experimental. Outro fator associado a essas diferenças é baseado na previsão do espectro, além do que o funcional B3LYP tende a superestimar os modos fundamentais de vibração (INKAYA, 2012; ALAM, LEE, 2015).

Figura 11 - Espectro de Infravermelho das estruturas Experimental (a) e Teórica (b) do complexo ASZ

Na região de espectro de frequência mais alta, foi identificado o grupo azida (N_3) com 2058 cm^{-1} e 2212 cm^{-1} estende-se no espectro experimental e teórico, respectivamente. A ligação $\text{C} = \text{C}$ foi identificada na região de 1651 e 1449 cm^{-1} para o espectro teórico e 1602 e 1492 cm^{-1} no espectro experimental.

As ligações C-N foram também identificadas com um comprimento de onda na região de 1251 e 1287 cm^{-1} nos espectros experimental e teórico, respectivamente. A ligação C-S foi identificada na região de 686 cm^{-1} na região experimental e na região de 769 cm^{-1} no espectro teórico. A absorção de $\nu(\text{CS})$ observada a 774 cm^{-1} no espectro do tiosemicarbazona desloca-se para 686 cm^{-1} no espectro do complexo ASZ, indicando a coordenação do enxofre. O deslocamento de 90 cm^{-1} é compatível com a complexação do enxofre do tiolato (LOBANA *et al*, 2010; ILIES, 2015).

6.2 Estrutura Cristalina e Molecular da amostra Perclorato de *mer*-bis-2-(piridin-2-il)-N[(1Z)-1-(piridin-2-il) etiledeno] etanamida zinco (II) – Zn(apyepy).

O cristal de Perclorato de *mer*-bis-2-(piridin-2-il)-N[(1Z)-1-(piridin-2-il) etiledeno] etanamida zinco (II) - Zn(apyepy), pertence ao sistema ortorrômbico grupo espacial Pbcn. Foram medidas as reflexões com índices de Miller no intervalo $-19 \leq h \leq 12$, $-16 \leq k \leq 13$, $-14 \leq l \leq 19$, das reflexões coletadas 3236 são reflexões únicas, das quais 2546 foram consideradas observadas [$I > 2.0 \sigma(I)$]. Os parâmetros cristalográficos são: $a = 15,7765(5)$, $b = 14,0793(4)$, $c = 15,8708(5)$ Å, $Z = 4$ moléculas/cela unitária, $V = 3525,25(2)$ Å³ e $F(000) = 234$. Para o complexo Zn(apyepy) foi usado um monocristal com dimensões $0,08 \times 0,03 \times 0,01$ mm³, e teve seus parâmetros de cela unitária determinados com reflexões coletadas entre $1,9^\circ$ à $25,4^\circ$. O final do refinamento foi considerado quando o deslocamento/erro tornou-se $\leq 0,01$, e com as densidades eletrônicas residuais mínima e máxima de $-0,46$ e $1,27$ e/Å³ respectivamente, próximas do átomo de Zn, confirmando que todos os átomos foram identificados. Os índices de discordância foram $R = 0,0621$; $wR^2 = 0,2172$; $S = 1,10$. A representação ORTEP, com 50% de probabilidade, da molécula com os átomos identificados está apresentada na Figura 12.

Figura 12 - Representação ORTEP com 50% de probabilidade do complexo Zn(apyepy)

A estrutura do Zn(apyepy), consiste de quatro moléculas por cela unitária, sendo que o complexo possui os átomos de Zn em posição especial, sobre o eixo de ordem 2, o que por operação de simetria gera a molécula completa. A Figura 13 apresenta a unidade assimétrica do complexo, onde percebe-se a presença do contra íon Perclorato e de duas moléculas de água de cristalização que encontram-se desordenadas em duas posições somando aproximadamente 0,5 como fator de ocupação total.

Figura 13 - Representação ORTEP da unidade assimétrica do Zn(apyepy)

Na Tabela 7 encontra-se um resumo dos principais dados cristalográficos e os valores obtidos e adotados no refinamento.

Tabela 6 - Resumo dos principais dados cristalográficos para o Zn(apyepy)

Fórmula Molecular	[Zn(C ₁₄ H ₁₃ N ₃) ₂](ClO ₄) ₂ . 0,5 (H ₂ O)
Massa Molecular	778,87
Sistema Cristalino	Ortorrômbico
Grupo Espacial	Pbcn
a (Å), b (Å), c (Å)	15,7765(5); 14,0793(4); 15,8708(5)
α , β , γ (°)	90
Z (moléculas/cela unitária)	4
V (Å) ³	3525,25(2)
Densidade calculada (mg.m ⁻³)	1,467
F(000)	234
Dimensões do cristal (mm)	0,08 x 0,03 x 0,01
Radiação (λ (Å))	0,71073
θ /mín (°); θ /máx (°)	1,9 ; 25,4
Temperatura (K)	293
N _{ref} ; N _{par}	3236, 222
N observadas ($I > 2,0\sigma(I)$)	2542
R ; wR ² ; S	0,0621; 0,2172; 1,10

A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos para os comprimentos e ângulos de ligações, estes oriundos dos dados do raio X e dos cálculos de DFT, sendo que todos os resultados estão de acordo com o esperado. Vale ressaltar que para a realização dos cálculos, o contra íon e a água de cristalização foram omitidos e adicionou-se uma carga ao complexo para estabilização da molécula para obtenção de resultados coerentes. Os comprimentos de ligação apresentaram resultados semelhantes com estruturas análogas encontradas na literatura DAS (2014) (Zn-N = 2,14 Å, 2,15 Å, 2,16; N-C = 1,33 Å, 1,34 Å, 1,34 Å; C-C = 1,38 Å, 1,38 Å), HAO (2014) (Zn-N = 2,00 Å, 2,01 Å; N-C = 1,29 Å, 1,48 Å, 1,29; C-C = 1,43 Å, 1,42 Å) e XU (2014) (Zn-N = 2,01 Å, 2,02, 2,01; N-C = 1,34 Å, 1,34 Å; C-C = 1,39 Å, 1,38 Å. Os ângulos também tiveram seus resultados experimentais e teóricos comparados com os da literatura, onde os publicados por DAS (2014) (N-Zn-N = 77,83°, 81,04°, 11,34°; Zn-N-C = 128,68°, 112,10°, 111,21°; C-N-C = 111,21°; N-C-C = 122,62°; C-C-C = 119,24°); HAO (2014) (N-Zn-N = 122,59°; Zn-N-C = 123,36°, 119,19°; C-N-C = 117,05°; N-C-C = 129,42°; C-C-C = 112,22°) e XU (2014) (N-Zn-N = 117,20°; Zn-N-C = 128,8°, C-N-C = 102,7°; N-C-C = 112,6°; C-C-C = 116,6°).

Tabela 7 – Distâncias e ângulos de ligação para o Zn(apyepy).

	Dados Experimentais	Dados Teóricos
<i>Distância de Ligação (Å)</i>		
Zn-N ₁	2,133(1)	2,244
Zn-N ₂	2,237(1)	2,289
Zn-N ₃	2,126(1)	2,239
N-C	1,271(1)	1,290
N-C	1,463(1)	1,472
N-C	1,355(1)	1,352
C-C	1,384(1)	1,398
C-C	1,343(1)	1,392
<i>Ângulo de Ligação (°)</i>		
N ₁ -Zn-N ₂	74,520	72,804
N ₁ -Zn-N ₃	89,420	88,203
N ₁ -Zn-N _{1_a}	161,74	159,295
Zn-N-C	119	120,855
Zn-N-C	121	117,880
C-N-C	121	119,073
N-C-C	123,64	123,447
C-C-C	119,64	118,707

De acordo com os resultados das distancias e ângulos de ligação para o complexo Zn(apyepy) obtidos a partir do PLATON (experimental) e GAUSSIAN (Teórico), os dados apresentados são considerados coerentes entre si.

Ao realizar uma comparação com os dados obtidos a partir das medidas experimentais e teóricas do comprimento e do ângulo das ligações com os resultados encontrados na literatura (DAS, 2014; HAO, 2014; XU, 2014), pode-se considerar que o método DFT obteve uma boa precisão nos resultados apresentados. Entretanto, os valores dos ângulos diedros apresentam alguns resultados divergentes, quando comparados os métodos utilizados e com os dados encontrados na literatura, como pode ser visto na Tabela 9. Vale ressaltar que todos os cálculos foram realizados no vácuo, o que contribui para as diferenças entre valores calculados e experimentais.

Tabela 8 – Ângulos diedros (°) para o Zn(apyepy).

Ângulos Diedros	Dados Experimentais	Dados Teóricos
N-Zn-N-C	11,630	10,551
N-Zn-N-C	-159,58	-161,09
N-Zn-N-C	-179,06	175,43
Zn-N-C-C	-7,220	-10,661
Zn-N-C-C	171,85	170,82
C-N-C-C	-3,750	-4,504
C-N-C-C	-159,32	-157,63
C-N-C-C	1,73	0,475
C-C-C-C	-1,690	0,272
C-C-C-N	-1,380	-0,409
N-C-C-C	174,61	-179,07
N-C-C-N	-6,270	2,306

A tabela 10 encontram-se as interações de hidrogênio com as respectivas distâncias e ângulos para o complexo Zn(apyepy).

Tabela 9 – Ligações de Hidrogênio do complexo Zn(apyepy) (Å, °).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	d(D-H...A) (°)	Códigos de simetria
C ₂ -H ₂ ...O ₃	0,93	2.47	3.30 (1)	150	-1/2+x,1/2+y,1/2-z
C ₇ -H _{7A} ...O ₂	0,96	2.53	3.42(1)	154	x,1-y,-1/2+z
C ₁₁ -H ₁₂ ...O ₁	0,93	2.58	3.32(1)	137	1/2-x,-1/2+y, z.

Através dos valores apresentados na Tabela 10, percebe-se que os dados obtidos evidenciaram a estabilidade do cristal por meio de interações não clássicas do tipo C-H...O. A Figura 14 apresenta a representação do empacotamento cristalino do complexo Zn(apyepy).

Figura 14 - Representação do empacotamento cristalino do complexo Zn(apyepy).

6.2.1 Análise das Superfícies de Hirshfeld para o complexo Zn(apyepy).

O uso da análise das superfícies de Hirshfeld é de grande importância para que se possa ter maior entendimento do arranjo cristalino das espécies em estudo, onde fica mais clara as interações do complexo. A Figura 15 apresenta o gráfico da superfície Hirshfeld utilizando d_{norm} , apresentando as regiões de maiores contatos do complexo Zn(apyepy). Através da imagem, pode-se perceber que a região que apresenta maior contato interatômico são ao redor do metal (Zn), próximos as moléculas de água (OW_1 e OW_2) e no O_2 do perclorato.

Figura 15 - Superfície de Hirshfeld dnorm do Zn(apyepy).

A Figura 16 apresenta a superfície obtida através da forma indexada, onde é possível uma melhor visualização das interações do tipo $\pi \cdots \pi$ e $C-H \cdots \pi$. As regiões onde apresentam maior predominância de ligações C-H são côncavas e de coloração vermelha. No complexo as regiões de maior predominância são próximas ao anel aromático entre o $C_{11}-H_{12}$ (distância de ligação 0,93 Å), entre o C_7-H_{7a} , C_7-H_{7b} , C_7-H_{7c} (distância de ligação 0,96 Å para todos) e também próximas do C_8-H_{8a} , C_8-H_{8b} (distância de ligação 0,97 Å para ambos).

Figura 16 - Superfície de Hirshfeld indexada do Zn(apyepy).

Os gráficos de impressão digital quantificam os tipos de contato *di* (1,702 Å) e *de* (0,661 Å) onde é único para cada molécula. A Figura 17 apresenta o gráfico bidimensional para o complexo Zn(apyepy). Os contatos H...O são numerosos, compreendendo 45,7% do total de contatos, a forma como é composta de dois picos agudos o que caracteriza a presença de fortes ligações de hidrogênio. As ligações H...H corresponde a 23,3% das interações envolvidas no complexo.

Figura 17 - Gráficos de impressão digital para o complexo Zn(apye_{py}).

6.2.2 Cálculos Teóricos para o complexo Zn(apye_{py}).

Para a realização dos cálculos de otimização da estrutura com o DFT, utilizou-se o funcional B3LYP e as bases 6-31G ++, exceto para o átomo de zinco onde foi utilizado a base LANL2DZ.

O resultado do cálculo apresenta estrutura muito semelhante com a obtida através dos dados de raio X como é apresentado na Figura 18, onde valor do RMSD foi de 0,027 nm. Como pode ser visto na imagem, quase não existe distorções entre as duas estruturas, as mais significativas são entre os átomos de hidrogênio pertencentes ao carbono C₁₂ e C₁₃ do anel aromático.

Figura 18 - Superposição das estruturas do complexo Zn(apyepy) obtidas por Difração de Raios X (azul) e Cálculos Quânticos (vermelho).

As principais propriedades físico-químicas foram calculadas para as estruturas experimental e a teórica, utilizando as formulas propostas por PEARSON (1986) já citadas anteriormente. A Tabela 11 apresenta os resultados das propriedades para o complexo Zn(apyepy).

Tabela 10 – Propriedades Físico Químicas calculadas para o Zn(apyepy).

PROPRIEDADES	EXPERIMENTAL	TEÓRICA
Polarizabilidade Isotrópica (Bohr ³)	316,74	361,13
HOMO (eV)	-0,46484	-0,46052
LUMO(eV)	-0,29145	-0,28942
E _{HOMO} - E _{LUMO} (eV)	0,17339	0,1711
Momento de Dipolo (Debye)	2,5897	2,7237
Eletronegatividade (eV)	0,37814	0,37497
Dureza	0,14572	0,08555
Moleza	6,862	11,689

A partir dos dados analisados de ambas as estruturas, percebeu-se que o cálculo da polarizabilidade para o composto otimizado (361,13 Bohr³) apresenta uma diferença significativa em relação a estrutura experimental (316,74 Bohr³). O valor do momento dipolo, eletronegatividade e as energias dos

orbitais moleculares HOMO e LUMO, não apresentaram nenhuma diferença significativa. Os valores calculados da dureza (maior para a cristalográfica) e moleza (maior para a otimizada) diferem significativamente para as duas condições.

Um importante indicador da estabilidade química das moléculas é através do *gap*, que é obtido através da diferença entre os resultados do HOMO e o LUMO (SKLENAR; JÄGER, 1979). Através dos resultados obtidos para a estrutura experimental (*gap* = 0,17339) e teórica (*gap* = 0,1711), os valores indicam que o composto possui alta estabilidade química e alta energia de excitação. Através da imagem, percebe-se que a contribuição dos átomos para a formação do HOMO e do LUMO se dá de forma bem acentuada em locais distintos do complexo, em ambos os casos (Experimental e Teórica). Enquanto o HOMO ficou situada entre os átomos C_{1a}-C_{14a} e os átomos de N_{1a}, N_{2b} e N_{3c}, o LUMO apresentou grandes contribuições entre o metal (Zinco) e os C₁-C₁₄. A Figura 19 (a e b) apresenta a representação dos orbitais HOMO e LUMO para a estrutura experimental e teórica.

Figura 19 - Distribuição dos orbitais HOMO e LUMO para o complexo Zn(apypy): a) Experimental e b) Teórico

Para a realização do cálculo, utilizou-se uma carga 2+ para estabilizar o complexo, como pode-se perceber através do mapa do potencial eletrostático o grande caráter positivo que o complexo possui, mostrando que o mesmo têm uma maior tendência em atrair elétrons. A Figura 20 mostra o diagrama do potencial eletrostático para o complexo.

Figura 20 - Diagrama de potencial eletrostático para o Zn(apyepy). a) Experimental e b) Teórica

6.3 Estrutura Cristalina e Molecular da amostra N-(piridin-4-il)-benzamida - CW2-10A

O cristal do ligante N-(piridin-4-il)-benzamida - CW2-10A possuía dimensões 0,04 x 0,03 x 0,01 mm, pertence ao sistema monoclinico e cristaliza no grupo espacial P21/c. As reflexões foram medidas com índices de Miller no intervalo $-4 \leq h \leq 6$, $-13 \leq k \leq 10$, $-18 \leq l \leq 17$, sendo coletadas 1777, das quais 1611 foram consideradas reflexões observáveis com $[I > 2.0 \sigma(I)]$. O ligante tem formula $C_{12}H_{10}N_2O$, possui os seguintes parâmetros cristalográficos: $a = 5,707(5)$, $b = 11,218(5)$, $c = 15,250(5)$ Å, $\beta = 95,279^\circ(5)$, $Z = 4$ moléculas/cela unitária, $V = 972,2(10)$ Å³ e $F(000) = 416$. Quando o deslocamento/erro tornou-se $\leq 0,01$, considerou-se o final do refinamento, e com as densidades eletrônicas residuais mínima e máxima de $-0,23$ e $0,21$ e/Å³ respectivamente, pode-se assim confirmar que todos os átomos haviam sido identificados. O modelo final mostrou um índice de discordância de $R_1 = 0,0348$, $R_w = 0,0902$ e $S = 1,11$. A Figura 21 apresenta a representação ORTEP com 50% de probabilidade da molécula com todos os átomos identificados.

Figura 21 - Representação ORTEP com 50% de probabilidade do ligante CW2-10A

Utilizou-se o método dos mínimos quadrados para que pudessemos chegar ao final do refinamento e ter todos os dados dos parâmetros geométricos

e as interações da molécula. As principais informações referentes ao refinamento do composto analisado, dentre as quais destaca-se as informações cristalográficas são apresentados na Tabela 12.

Tabela 11 - Resumo dos principais dados cristalográficos para o CW2-10A

Fórmula Molecular	C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O
Massa Molecular	198,22
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	P21/c
a (Å), b (Å), c (Å)	5,707(5), 11,218(5), 15,250(5)
β (°)	95,279(5)
Z (moléculas/cela unitária)	4
V (Å) ³	972,18(11)
Densidade calculada (mg.m ⁻³)	1,354
F(000)	416
Dimensões do cristal (mm)	0,04 x 0,03 x 0,01
Radiação (λ (Å))	0,71073
θ /mín (°); θ /máx (°)	3,1 ; 27,5
Temperatura (K)	293
N _{ref} ; N _{par}	1777, 136
N observadas ($I > 2.0\sigma(I)$)	1611
R ; wR ² ; S	0,0348, 0,0902, 1,11

Após o resultado final da estrutura, pode-se avaliar os parâmetros geométricos, na qual estão inclusos as distâncias das ligações, ângulos interatômicos e ângulos diedros. O comprimento de ligação da carbonila (C₆-O = 1,2188 Å) e o ângulo (O1-C6-N2 = 123,79), possui resultados semelhantes com os encontrados na literatura FUN (2011) (C-O = 1,2465 Å) (O1-C6-N2 = 120,39), WANG (2006), (C-O = 1,217 Å) (O1-C6-N2 = 122,5) e também muito próximo do resultado obtido através do cálculo de DFT (C₆-O = 1,226 Å) (O1-C6-N2 = 123,19). Analisando as demais distâncias e ângulos das ligações, verifica-se que de forma geral os dados obtidos teoricamente estão em acordo com os dados experimentais, assim como os encontrados na literatura. A Tabela 13 apresenta os resultados obtidos para os comprimentos e ângulos de ligações do ligante CW2-10A.

Tabela 12 - Distâncias e ângulos de ligação para o CW2-10A.

Dados Experimentais		Dados Teóricos	Dados Experimentais		Dados Teóricos
<i>Distância de Ligação (Å)</i>			<i>Ângulo de Ligação (°)</i>		
O1-C6	1,2188(11)	1,226	C2-N1-C3	115,27(1)	116,24
N1-C2	1,3349(12)	1,341	C5-N1-C6	127,10(1)	128,75
N1-C3	1,3363(12)	1,340	C2-C1-C5	119,18(1)	119,06
N2-C5	1,3975(12)	1,403	C7-C12-C11	119,88(1)	120,33
N2-C6	1,3669(12)	1,384	N1-C2-C1	124,62(1)	123,97
C1-C2	1,3725(12)	1,391	N1-C3-C4	125,08(1)	125,03
C1-C5	1,3903(12)	1,405	C3-C4-C5	118,45(1)	117,91
C12-C7	1,3891(12)	1,404	N2-C5-C4	124,22(1)	124,34
C12-C11	1,3813 (12)	1,396	C1-C5-C4	117,39(1)	117,78
C3-C4	1,3791(12)	1,396	N2-C5-C1	118,38(1)	117,87
C4-C5	1,3899(12)	1,403	N2-C6-C7	114,72(1)	115,09
C6-C7	1,4940(13)	1,503	O1-C6-N2	123,79(1)	123,19
C7-C8	1,3893 (12)	1,403	O1-C6-C7	121,47(1)	121,72
C8-C9	1,3818(12)	1,394	C6-C7-C8	117,70(1)	117,24
C9-C10	1,3814(12)	1,399	C12-C7-C6	122,55(1)	123,50
C10-C11	1,3793(12)	1,397	C12-C7-C8	119,71(1)	119,23

Os valores obtidos para os ângulos diedros, são apresentados na Tabela 14. O esperado era que os valores encontrados experimentalmente tivessem valores bem discrepantes em relação aos encontrados através dos cálculos de DFT, por considerar que os cálculos teóricos foram realizados como se a molécula estivesse isolada no vácuo, enquanto que os resultados experimentais são obtidos no cristal. Entretanto, os resultados experimentais não apresentam valores divergentes quando comparados com o teórico.

Tabela 13 - Ângulos diedros (°) para o CW2-10A

	Dados Experimentais	Dados Teóricos
C2-N1-C3-C4	0,22(1)	0,02
C3-N1-C2-C1	0,10(1)	0,06
C6-N2-C5-C1	164,91(1)	176,61
C6-N2-C5-C4	-16,74(1)	-3,92
C5-N2-C6-C7	177,84(1)	177,50
C5-N2-C6-O1	-3,59(1)	-3,25
C2-C1-C5-C4	0,82(1)	-0,08
C5-C1-C2-N1	-0,62(1)	-0,04
C2-C1-C5-N2	179,28(1)	179,43
C11-C12-C7-C6	-177,76(1)	-179,15
C11-C12-C7-C6	-1,15(1)	-0,17
C7-C12-C11-C10	-0,02(1)	-0,86
C11-C12-C7-C8	0,02(1)	-0,13
N1-C3-C4-C5	-178,9(1)	-179,32
C3-C4-C5-N2	-0,54(1)	0,15
C3-C4-C5-C1	147,06(1)	153,39
O1-C6-C7-C12	-30,71(1)	-24,93
O1-C6-C7-C8	-34,33(1)	-27,36
N2-C6-C7-C12	147,90(1)	154,33
N2-C6-C7-C8	1,15(1)	1,35
C7-C8-C9-C10	-1,10(1)	-0,82
C8-C9-C10-C11	-0,06(1)	-0,23
C9-C10-C11-C12	1,19(1)	0,72

Das interações não-covalentes, a ligação de hidrogênio é a mais importante e ocorre entre um grupo doador fraco (D) e átomos aceptores (A) que possuam pelo menos um par de elétrons não compartilhados (SCHNEIDER; YATSIMIRSKY, 2000). Na Tabela 15, encontram-se as interações de hidrogênio com as respectivas distâncias e ângulos para o ligante CW2-10A.

Tabela 14 - Ligações de Hidrogênio do ligante CW2-10^a (Å, °).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	d(D-H...A) (°)	Códigos de simetria
N ₂ -H ₅ ...N ₁	0.87	2.33	3.07(3)	142	2-x,-1/2+y,1/2-z
C ₄ -H ₄ ...O ₁	0.95	2.32	2.87(3)	116	x, y, z

Através dos dados, observa-se a formação de uma interação não clássica do tipo C-H...O e a ligação N₂-H₅...N₁, que pode ser vista na Figura 22 na qual observa-se melhor as interações presentes no ligante. A Figura 23 mostra o empacotamento cristalino que consiste de quatro moléculas por cela unitária, com interação entre elas por ligações de hidrogênio.

Figura 22 - Ligações de hidrogênio do ligante CW2-10A.

Figura 23 - Representação do empacotamento cristalino do ligante CW2-10A

6.3.1 Análise das Superfícies de Hirshfeld para o ligante CW2-10A.

A Superfície de Hirshfeld é uma valiosa ferramenta na análise de interações intermoleculares. O cálculo é realizado a partir da densidade eletrônica da molécula em estudo em relação as moléculas adjacentes presentes dentro do cristal, logo a distribuição dessas moléculas devem ser realizadas de forma fundamental para que se possa determinar as características do cristal em estudo. A Figura 24 representa o gráfico da superfície de Hirshfeld utilizando d_{norm} para o ligante CW2-10A, sendo que a região que apresenta maior contato interatômico é próximo ao átomo de nitrogênio pertencente ao anel.

Figura 24 - Superfície de Hirshfeld dnorm do CW2-10A

A Figura 25 mostra o gráfico da superfície em sua forma indexada, na qual desempenha um papel importante nesse tipo de análise por ser capaz de indicar as regiões que possuem interações do tipo $\pi \cdots \pi$ e $C-H \cdots \pi$. Essas regiões que apresentam maior indicativo de formação de interação $\pi \cdots \pi$ são as ligações entre os carbonos dos anéis aromáticos (distâncias das ligações: $C_1-C_2 = 1,3726 \text{ \AA}$; $C_9-C_{10} = 1,3814 \text{ \AA}$; $C_7-C_{12} = 1,3891 \text{ \AA}$) e na ligação do N_2-H_5 (distância de ligação $0,87 \text{ \AA}$). Apesar da existência de ligação do tipo $C-H \cdots O$, o gráfico da superfície não apresenta uma região suscetível para tal formação.

Figura 25 - Superfície de Hirshfeld indexada do CW2-10A

A partir dos gráficos bidimensionais pode-se ver a contribuição percentual de cada interação presente na estrutura, a Figura 26 apresenta os principais percentuais presentes no ligante CW2-10A. A análise dos *fingerprint* da molécula mostrou N ... H e C ... H interações de 12,5 e 36,6%, respectivamente, o que revelou que as interações intermoleculares principais foram C ... H.

Figura 26 - Gráficos de impressão digital para o ligante CW2-10A

6.3.2 Cálculos Teóricos para o ligante CW2-10A.

Os cálculos para otimização da estrutura do ligante CW2-10A utilizou o funcional B3LYP e a base 6-31G ++. A Figura 27 mostra a superposição da molécula na qual apresenta um valor de RMSD de 0,017 nm. A sobreposição das moléculas cristalográfica (Azul) e otimizada (vermelha), apresentam pequenas distorções, nas quais pode-se notar que uma das mais expressivas seja a da carbonila.

Figura 27 - Superposição da estruturas do ligante CW2-10A obtidas por Difração de Raios X (azul) e Cálculos Quânticos (vermelho)

As propriedades físico químicas foram calculadas utilizando as fórmulas propostas por PEARSON (1986), já demonstradas no capítulo anterior. A Tabela 16 detém os resultados encontrados para o ligante CW2-10A, onde nenhuma diferença significativa foi encontrada ao analisar os dados das propriedades físico químicos calculadas, pois a estrutura otimizada apresenta valores bem próximos dos obtidos experimentalmente.

Tabela 15 - Propriedades Físico Químicas calculadas para o CW2-10A.

PROPRIEDADES	EXPERIMENTAL	TEÓRICA
Polarizabilidade Isotrópica (Bohr ³)	150,33	162,76
HOMO (eV)	-0,068	-0,069
LUMO(eV)	-0,260	-0,255
E _{HOMO} - E _{LUMO} (eV)	0,192	0,186
Momento de Dipolo (Debye)	4,9988	5,4277
Eletronegatividade (eV)	0,16411	0,16258
Dureza	0,09600	0,09325
Moleza	10,416	10,723

Uma molécula que apresenta um alto valor de *gap*, indica que a mesma possui uma alta estabilidade assim como é considerada uma molécula “dura” pois possui estabilidade intramolecular. O ligante CW2-10A, foi a estrutura

que apresentou o maior valor de *gap* (Experimental = 0,328 e Teórica = 0,187) entre as estruturas citadas neste trabalho.

HOMO e LUMO são propriedades importantes, visto que indicam a capacidade doadora e receptora de elétrons que uma molécula apresenta. Vale ressaltar, que a definição utilizada para os orbitais envolve o princípio de que os elétrons na molécula não estão localizados entre os átomos, sendo que esses orbitais moleculares representam uma combinação linear dos orbitais atômicos (FERREIRA, 2008).

Analisando as energias dos orbitais HOMO e LUMO para as estruturas cristalográfica e teórica, observa-se que não apresentam diferenças significativas na conformação da molécula, pois possuem contribuições dos átomos para a formação dos orbitais, uma distribuição bem acentuada em praticamente toda a estrutura do ligante, com uma pequena exceção do HOMO experimental, como pode ser visto na Figura 28.

Figura 28 - Distribuição dos orbitais HOMO e LUMO para o ligante CW2-10A: a) Experimental e b) Teórico

A Figura 29 mostra o diagrama do potencial eletrostático para o ligante CW2-10A. O diagrama do potencial eletrostático, mostra que as regiões de maior densidade eletrônica encontra-se próximo aos átomos de oxigênio do

grupo carbonila e o nitrogênio do anel, isso ocorre nas estruturas otimizada e cristalográfica. A região em azul, ou seja aquela com maiores características de doador de elétrons é próxima a ligação $N_2 - H_5$.

Figura 29 - Diagrama de potencial eletrostático para o CW2-10A. a) Experimental e b) Teórica

6.4 Estrutura Cristalina e Molecular do Perclorato de (N,N'-(etano-1,2-diil)bis(1-(1H-imidazol-2-il)metanimina)cobre(II) – Cu(denim).

O complexo em estudo que possui nomenclatura Perclorato de N,N'-(etano-1,2-diil)bis(1-(1H-imidazol-2-il)metanimina) cobre(II), apresentou-se como um monocristal azul de dimensões 0,13 x 0,17 x 0,34 mm. Pertence ao sistema triclinico, grupo espacial $P\bar{1}$, as reflexões foram medidas com índices de Miller $-10 \leq h \leq 10$, $-15 \leq k \leq 15$, $-18 \leq l \leq 18$, sendo coletadas 6283 reflexões das quais 5002 foram consideradas observadas com $[I > 2,0 \sigma(I)]$. O complexo possui fórmula molecular $[\text{Cu}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_6)_2 (\text{ClO}_4)_4]$, apresentando os seguintes parâmetros cristalográficos: $a = 8,5992(5)$, $b = 13,1647(8)$, $c = 15,5461(10)$ Å, $Z = 4$ moléculas/cela unitária, $V = 1715,71(15)$ Å³ e $F(000) = 482$. O modelo final mostrou um índice de discordância de $R_1 = 0,0746$, $R_w = 0,2122$ e $S = 1,11$. O final do refinamento foi considerado quando o deslocamento/ erro tornou-se $\leq 0,01$, e com as densidades eletrônicas residuais mínima e máxima de $-0,63$ e $1,59$ e/Å³ respectivamente, próximas do átomo de Cu, confirmando que todos os átomos foram identificados. A Figura 30 mostra a representação das duas moléculas da unidade assimétrica com os átomos identificados.

Figura 30 - Representação ORTEP com 50% de probabilidade do complexo Cu(denim), sem os átomos de hidrogênio para simplificação

A estrutura do Cu(denim), consiste de 2 moléculas independentes por unidade assimétrica gerando 4 por cela unitária, num arranjo molecular feito por unidades discretas e cada unidade assimétrica possui dois contra íons de perclorato. A Figura 31 apresenta a representação das duas moléculas da unidade assimétrica e a interação existente entre o oxigênio do contraíon e o metal do complexo ($\text{Cu}_1 - \text{O}_1$, $\text{Cu}_2 - \text{O}_5$).

Figura 31 - Representação do complexo Cu(denim)

Em média uma ligação Cu-O fica em torno de 1,90 Å, a encontrada no complexo foi de Cu₁ – O₁ = 2,55 Å e Cu₂ – O₅ = 2,45 Å. Embora essas ligações tenham longas distâncias, considerou-se que existam interações entre esses átomos. Os parâmetros cristalinos da cela unitária, assim como os demais dados obtidos são apresentados na Tabela 17.

Tabela 16 - Resumo dos principais dados cristalográficos para o complexo Cu(denim)

Fórmula Molecular	[Cu ₂ (C ₁₀ H ₁₂ N ₆) ₂] (ClO ₄) ₄
Massa Molecular	957,41
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo Espacial	P $\bar{1}$
a, b, c (Å)	8,5992(5); 13,1647(8); 15,5461(10)
α , β , γ (°)	86,024(4); 81,784(4); 80,426(4)
Z (moléculas / cela unitária)	4
V (Å) ³	1715,71(15)
Densidade calculada (mg.m ⁻³)	1,838
F(000)	482
Dimensões do cristal (mm)	0,13 x 0,17 x 0,34
Radiação (λ (Å))	0,71073
θ /mín (°); θ /máx (°)	1,3 ; 25,6
Temperatura (K)	296
N _{ref} ; N _{par}	6283, 559
N observadas (I>2.0 σ (I))	5002
R ; wR ² ; S	0,0746 ; 0,2122 ; 1.11

A estrutura do Cu(denim) possui duas moléculas na unidade assimétrica e os cálculos da otimização da estrutura foram realizados para cada molécula em separado, sendo que cada uma possui dois percloratos que foram omitidos durante o cálculo e utilizou-se uma carga +2 no metal para que a estrutura pudesse estabilizar. A molécula onde encontra-se o Cu₂, possui alguns átomos desordenados (C15, C15A, H15A, H15B, H15C, H15D) e para a realização do cálculo utilizou-se apenas os que possuíam valores mais coerentes com os demais átomos da molécula.

Tabela 17 - – Distâncias e ângulos de ligação para o Cu(denim)

	Dados Experimentais	Dados Teóricos
<i>Distância de Ligação (Å)</i>		
Cu1 - N1	1,9718(1)	2,0522
Cu1 - N2	1,9935(1)	2,0073
Cu1 - N3	1,9602(1)	2,0075
Cu1 - N4	1,9784 (1)	2,0522
Cu2 - N7	1,9625(1)	2,0077
Cu2 - N8	1,9805(1)	2,0073
Cu2 - N9	1,9767(1)	2,0525
Cu2 - N10	1,9690(1)	2,0519
<i>Ângulo de Ligação (°)</i>		
N1- Cu1-N2	81,17(1)	81,46
N1- Cu1-N3	161,54(1)	160,16
N1- Cu1-N4	116,33(1)	117,52
N2- Cu1-N3	80,70(1)	80,40
N2- Cu1-N4	162,08(1)	160,20
N3- Cu1-N4	82,02(1)	81,45
N7- Cu2-N8	80,47(1)	80,39
N7- Cu2-N9	162,56(1)	160,14
N7- Cu2-N10	83,04(1)	81,45
N8- Cu2-N9	82,13(1)	81,46
N8- Cu2-N10	162,64(1)	160,23
N9- Cu2-N10	114,14(1)	117,53

Ao realizar uma comparação com os dados obtidos experimentalmente e teoricamente, com os encontrados na literatura (HIMEGI e KAWATA, 2014; WU *et al*, 2014; BRISSOS *et al*, 2014), pode-se considerar que o método obteve uma boa precisão nos resultados. As variações dos valores obtidos através dos cálculos e experimental estão dentro do erro esperado.

A Tabela 19 apresenta os resultados experimentais e teóricos dos ângulos diedros para o complexo Cu(denim). Os valores dos ângulos diedros

apresentam resultados divergentes, quando comparados os métodos utilizados e os dados encontrados na literatura. Também neste caso os cálculos foram realizados no vácuo, o que contribui para as diferenças entre valores calculados e experimentais.

Tabela 18 - Ângulos diedros (°) para o Cu(denim)

Ângulos Diedros	Dados Experimentais	Dados Teóricos
C1-N1-Cu1-N4	0,07	7,00
C1-N1-Cu1-N2	175,98	-178,97
C3-N1-Cu1-N4	178,87	-175,97
C3-N1-Cu1-N2	-5,22	-1,93
C4-N2-Cu1-N1	6,83	1,83
C4-N2-Cu1-N3	-169,71	-170,10
C5-N2-Cu1-N3	7,21	11,58
C5-N2-Cu1-N1	-176,25	-176,48
C6-N3-Cu1-N2	12,29	11,54
C6-N3-Cu1-N4	-172,46	-176,42
C7-N3-Cu1-N2	-172,55	-170,25
C7-N3-Cu1-N4	2,71	1,79
C8-N4-Cu1-N3	-3,89	-1,93
C8-N4-Cu1-N1	178,27	-175,81
C10-N4-Cu1-N3	178,98	-178,97
C10-N4-Cu1-N1	2,71	7,15
C20-N10-Cu2-N9	-5,15	7,43
C20-N10-Cu2-N7	178,02	-178,75
C18-N10-Cu2-N9	-179,10	-175,78
C17-N7-Cu2-N8	-178,08	-170,35
C17-N7-Cu2-N10	-3,52	1,80
C16-N7-Cu2-N10	178,35	-176,39
C16-N7-Cu2-N8	3,79	11,46
C15-N8-Cu2-N7	12,36	11,65
C15-N8-Cu2-N9	-166,36	-176,43
C14-N8-Cu2-N7	176,88	-170,10
C14-N8-Cu2-N9	-1,84	1,81
C13-N9-Cu2-N8	0,80	-1,94
C13-N9-Cu2-N10	-172,89	-176,12
C11-N9-Cu2-N10	13,24	6,93
C11-N9-Cu2-N8	-173,08	-178,90
C18-N10-Cu2-N7	4,06	11,46

As ligações de hidrogênio com distâncias e ângulos encontradas para a estrutura Cu(denim) são apresentadas na Tabela 20, juntamente com as suas operações de simetria.

Tabela 19 - Ligações de Hidrogênio do complexo Cu(denim) (Å, °)

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	d(D-H...A) (°)	Códigos de simetria
N₆--H₂...O₁₀	0,86	2,03	2,85	159	1+x,y,z
N₆--H₂...O₁₃	0,86	2,55	2,90	106	1-x,1-y,-z
N₅--H₉...O_{9A}	0,86	2,23	2,99	148	-1+x,y,z
N₅--H₉...O_{15A}	0,86	2,45	3,05	128	-1+x,y,z
N₅--H₉...O₉	0,86	2,25	3,03	152	-x,1-y,-z
N₁₂--H₁₂...O₁₄	0,86	2,04	2,88	164	1-x,-y,2-z
N₁₁--H₁₉...O₁₆	0,86	2,21	2,99	150	-1+x,y,z
N₁₁--H₁₉...O₁	0,86	2,41	2,97	124	-x,1-y,1-z
C₁--H₁...O₁₃	0,93	2,53	2,91	105	1-x,1-y,-z
C₄--H₄...O₅	0,93	2,52	3,29	141	1-x,-y,1-z
C₅--H_{5A}...O₆	0,97	2,51	3,30	139	
C₆--H_{6A}...O₇	0,97	2,40	3,19	139	-x,-y,1-z
C₇--H₇...O_{3A}	0,93	2,43	3,16	136	-1+x,y,z
C₁₂--H₁₃...O_{9A}	0,93	2,42	3,33	167	x,-1+y,1+z
C₁₂--H₁₃...O₉	0,93	2,47	3,37	164	1-x,-y,1-z
C₁₅--H_{15A}...O_{6A}	0,97	2,59	3,44	146	1+x,y,z
C₁₆--H_{16A}...O₃	0,97	2,47	3,28	141	1-x,1-y,1-z
C₁₆--H_{16A}...O₄	0,97	2,39	3,27	152	1-x,1-y,1-z
C₁₉--H₁₈...O_{4A}	0,93	2,57	3,38	145	
C₂₀--H₂₀...O₁₄	0,93	2,51	3,27	139	-1+x,y,z

Pode-se observar a existência de ligações não clássicas C-H...O e de várias tipo N-H...O, onde podem ser vistas na Figura 32 a e b que mostram as representações gráficas das ligações de hidrogênio do complexo e a Figura 33 apresenta a representação do empacotamento cristalino do Cu(denim).

Figura 32 - Ligações de hidrogênio do complexo Cu(denim): a e b

a)

b)

Figura 33 - Representação do empacotamento cristalino do complexo Cu(denim)

6.4.1 Análise das Superfícies de Hirshfeld para o complexo Cu(denim).

As análises baseadas a partir das superfícies de Hirshfeld, são frequentemente utilizadas para uma melhor visualização dos contatos intermoleculares das moléculas em estudo. A Figura 34 mostra a superfície para propriedade d_{norm} , onde a partir das áreas em destaque observa-se os pontos que apresentam maiores contatos interatômicos, neste caso localizada sobre os contra íons (perclorato) e sobre o átomo de oxigênio ($\text{Cu}_1 - \text{O}_1$) que possui interação com o metal do complexo.

Figura 34 - Superfície de Hirshfeld dnorm do Cu(denim)

As interações do tipo $\pi \cdots \pi$ e $C-H \cdots \pi$ podem ser melhor visualizadas com o gráfico de superfície obtida na forma indexada, pois através das cores e da curvatura fica mais fácil diferenciar as áreas com interações fortes e fracas. Como pode ser observada, na Figura 35 as regiões que possuem interações mais fortes estão localizadas na área dos anéis aromáticos e aos percloratos que não têm átomos de oxigênio interagindo com o metal (Cl_3 , Cl_4 , O_9 , O_{10} , O_{11} , O_{12} , O_{13} , O_{14} , O_{15} , O_{16}).

Figura 35 - Superfície de Hirshfeld indexada do Cu(denim)

Os gráficos de *fingerprint* ou bidimensionais são uma importante forma de análise estrutural, pois através dos seus dados é possível analisar quantitativamente as interações moleculares, ou seja a partir dos percentuais individuais de cada contato. Mediante os dados da análise, verificou-se que a principal interação foi entre O ... H com um resultado de 62,5%, seguido pela interação H ... H com 11,6%, como pode ser visto na Figura 36.

Figura 36 - Gráficos de impressão digital para o complexo Cu(denim)

6.4.2 Cálculos Teóricos para o complexo Cu(denim)

O complexo Cu(denim) teve a sua estrutura otimizada a partir de cálculos de DFT, na qual utilizou o funcional B3LYP e as bases 6-31G ++, exceto para o metal cobre onde foi utilizado a base LANL2DZ. A Figura 37, apresenta a sobreposição da estrutura cristalográfica e estrutura otimizada do complexo Cu(denim). Foi obtido o valor de RMSD para o Cu(denim) 1 = 0,016 nm e para o Cu(denim) 2 = 0,012 nm.

Figura 37 - Superposição da estruturas do complexo Cu(denim) obtidas por Difração de Raios X (azul) e Cálculos Quânticos (vermelho)

Em ambas as sobreposições, percebe-se que existem pequenas distorções. O anel onde se omitiu o carbono e hidrogênios que estavam desordenados também apresentaram pequenas distorções, assim como em outros anéis que possuem algumas ligeiras variações.

Realizou-se os cálculos das propriedades físico químicas a partir dos dados das estruturas experimental e da otimizada, utilizando as equações propostas por Pearson (1986). A Tabela 21, apresenta os resultados das propriedades físico químicas calculas para a estrutura Cu(denim).

Tabela 20 - Propriedades Físico Químicas calculadas para o Cu(denim)

PROPRIEDADES	EXPERIMENTAL	TEÓRICA
Polarizabilidade Isotrópica (Bohr ³)	156,21	173,22
SOMO α (eV)	-0,5133	-0,50838
LUMO α (eV)	-0,34399	-0,33502
E _{SOMOα} - E _{LUMOα} (eV)	0,16931	0,17336
SOMO β (eV)	-0,51467	-0,50712
LUMO β (eV)	-0,37629	-0,38805
E _{SOMOβ} - E _{LUMOβ} (eV)	0,13838	0,11907
Momento de Dipolo (Debye)	2,9073	3,2525
Eletronegatividade α (eV)	0,42864	0,4217
Eletronegatividade β (eV)	0,44548	0,4476
Dureza α	0,08465	0,08668
Dureza β	0,06919	0,05953
Moleza α	11,813	11,537
Moleza β	14,453	16,797

Os valores de polarizabilidade isotrópica e do momento dipolo apresentam variações significativas, sendo que a estrutura otimizada possui valores maiores em relação a cristalográfica. Para essa estrutura obtivemos os dados dos orbitais SOMO e LUMO, sendo que os orbitais SOMO (Singly Occupied Molecular Orbital), seria o orbital molecular ocupado somente por um elétron ou seja possui um elétron desemparelhado (DOROTÍKOVÁ *et al*, 2015). Esse tipo de orbital é característico de radicais livres e a sua definição faz parte da Teoria dos Orbitais Moleculares (TOM). Os valores dos orbitais SOMO α e LUMO α para as estruturas experimental e teórica possuem diferenças significativas quando comparados com os orbitais β . O mesmo ocorre com a eletronegatividade, dureza e moleza do complexo. As Figuras 38 e 39 mostram a ilustração da contribuição dos orbitais atômicos para os orbitais moleculares SOMO E LUMO para a estrutura do complexo Cu(denim).

Figura 38 - Distribuição dos orbitais SOMO e LUMO para o complexo Cu(denim) Experimental

Figura 39 - Distribuição dos orbitais SOMO e LUMO para o complexo Cu(denim) Teórico

Como já salientado, a estrutura do Cu(denim) consiste de 2 moléculas independentes por unidade assimétrica, sendo que na otimização da estrutura, foram realizados dois cálculos, um para cada unidade. Como percebeu-se o resultado de ambos os cálculos foram bem próximos e para o desenho dos orbitais escolheu-se arbitrariamente o Cu₁. As estruturas experimental e teórica, possuem contribuições muito semelhantes, sendo que no LUMO existe uma maior contribuição do metal, quando comparado com os resultados obtidos no SOMO.

A Figura 40 mostra o diagrama do potencial eletrostático. Com a omissão do perclorato da estrutura. Para a realização do cálculo utilizou-se uma carga 2+ para que a mesma pudesse ficar estável. Através do mapa do potencial eletrostático do complexo, percebe-se que o mesmo possui grande caráter positivo, tendo uma grande tendência em atrair elétrons.

Figura 40 - Diagrama de potencial eletrostático para o CuDemin. a) Experimental e b) Teórico

a) Experimental

b) Teórica

6.5 Estrutura Cristalina e Molecular do Perclorato de $N[1(Z)1(\text{piridin-2-il})\text{etilideno}]N'(2\{[(1Z)1(\text{piridin-2-il})\text{etilideno}]\text{amino}\}\text{etil})\text{propano-1,3-diaminacobre(II)} - [\text{Cu}(\text{apy-apn})]$.

O Composto identificado como Perclorato de $N[1(Z)-1-(\text{piridin-2-il})\text{-etilideno}]-N'(2-\{[(1Z)-1-(\text{piridin-2-il})\text{etilideno}]\text{amino}\}\text{etil})\text{propano-1,3-diamina}$ cobre(II) teve seus dados de cela unitária determinados usando reflexões num intervalo de coleta (2θ) entre $2,4^\circ$ a $25,4^\circ$. Identificado como pertencente ao sistema ortorrômbico foram medidas as reflexões com índices de Miller no intervalo $-24 \leq h \leq 18$; $-10 \leq k \leq 9$; $-16 \leq l \leq 17$, sendo coletadas 8875 reflexões, das quais 4057 são reflexões independentes, destas 3390 foram consideradas reflexões observadas [$I > 2,0 \sigma(I)$]. Sua fórmula molecular $\text{C}_{19} \text{H}_{24} \text{Cl}_2 \text{Cu N}_5 \text{O}_8$, possui grupo espacial $\text{Pna}2_1$, os seus parâmetros de rede são: $a = 20,4789(13)$, $b = 8,3667(4)$, $c = 14,3809(7)$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $Z = 4$ moléculas/cela unitária, $V = 2464,04(7) \text{ \AA}^3$ e $F(000) = 1200$. Concluiu-se o refinamento quando o deslocamento/erro tornou-se $\leq 0,01$ e quando os índices de discordância foram $R = 0,0436$; $wR^2 = 0,1227$; $S = 1,05$. A Figura 41 mostra a representação da molécula com os átomos identificados, indicando com linhas tracejadas a desordem estatística

Figura 41 - Representação ORTEP com 50% de probabilidade do complexo [Cu(apy-apn)], sem os átomos de hidrogênio para simplificação

O complexo é pentadentado, ligando-se ao centro metálico pelos átomos de nitrogênio, formando uma geometria bipiramidal trigonal distorcida, tendo como contra íon duas moléculas de perclorato com oxigênios desordenados nos átomos O₁, O₇ e O₈. Observa-se a presença de desordem na molécula nos átomos C₉, C₁₀ e C₁₁, que então foram refinados isotropicamente como duas partes chamadas a e b, como pode ser visto na Figura 42 e o seu fator de ocupação entre as partes a e b é de 0,5.

Figura 42 - Representação da molécula do complexo [Cu(apy-apn)] mostrando separadamente as partes a e b

Na Tabela 22 encontra-se o resumo dos principais dados cristalográficos e os valores obtidos e adotados no refinamento.

Tabela 21 - Resumo dos principais dados cristalográficos para o complexo [Cu(apy-apn)]

Fórmula Molecular	C ₁₉ H ₂₄ Cl ₂ Cu N ₅ O ₈
Massa Molecular	583.87
Sistema Cristalino	Ortorrômbico
Grupo Espacial	Pna2 ₁
a, b, c (Å)	20,4789(13), 8,3667(4), 14,3809(7)
$\alpha = \beta = \gamma(^{\circ})$	90 $^{\circ}$
Z (moléculas/cela unitária)	4
V (Å) ³	2464,04(7)
Densidade calculada (mg.m ⁻³)	1,574
F(000)	1200
Radiação (λ (Å))	0.71073
θ /mín ($^{\circ}$); θ /máx ($^{\circ}$)	2,4 ; 25,4
Temperatura (K)	296
N _{ref} ; N _{par}	4057, 559
Nobs (I>2.0 σ (I))	3390
R ; wR ² ; S	0,0436, 0,1227; 1,05

As distâncias interatômicas apresentadas na Tabela 23, são muito próximas das encontradas na literatura, tais como as estruturas determinadas por Setifi (2014) que possui uma média das distâncias entre Cu – N = 2,013 Å e Wu (2014) que apresenta uma média dos comprimentos dessas ligações de 2,024 Å. Os ângulos das ligações do átomo de cobre mostrados na Tabela 23,

concordam com os encontrados na literatura que possuem uma média entre 115,26 (SETIFI, 2014) e 118,71 (WU, 2014).

Tabela 22 - Distâncias e ângulos de ligação para o [Cu(apy-apn)]

	Dados Experimentais	Dados Teóricos
<i>Distância de Ligação (Å)</i>		
Cu₁-N₁	2,102(1)	2,174
Cu₁-N₂	1,966(1)	2,003
Cu₁-N₃	2,039(1)	2,089
Cu₁-N₄	1,942(1)	2,000
Cu₁-N₅	2,097(7)	2,191
<i>Ângulo de Ligação (°)</i>		
N₁-Cu₁-N₂	79,24	78,46
N₁-Cu₁-N₃	119,47	129,89
N₁-Cu₁-N₄	103,77	106,22
N₁-Cu₁-N₅	91,18	96,32
N₂-Cu₁-N₃	89,76	90,25
N₂-Cu₁-N₄	175,83	171,34
N₂-Cu₁-N₅	104,77	109,33
N₃-Cu₁-N₄	86,24	81,17
N₃-Cu₁-N₅	148,33	133,05
N₄-Cu₁-N₅	78,21	77,72

O cálculo de frequência vibracional não identificou frequências imaginárias para a estrutura otimizada. Os dados cristalográficos e dos cálculos quânticos, foram comparados com resultados encontrados na literatura, apresentando valores aproximados. Os ângulos diedros, apresentaram alguns valores com diferenças significativas entre o experimental e o teórico, isso se deve ao cálculo ser realizado no vácuo, algo que já era esperado desde início da aplicação do método, como pode ser visto na Tabela 24.

Tabela 23 - Ângulos diedros (°) para o [Cu(apy-apn)]

Ângulos Diedros	Dados Experimentais	Dados Teóricos
N₂-Cu₁-N₁-C₁	-178,50909	-178,1
N₃-Cu₁-N₁-C₁	100,98632	98,44
N₄-Cu₁-N₁-C₁	8,99394	4,67
N₅-Cu₁-N₁-C₁	-70,01204	-73,35
N₂-Cu₁-N₁-C₅	-3,97087	-7,07
N₃-Cu₁-N₁-C₅	-84,47546	-90,53
N₄-Cu₁-N₁-C₅	-176,46784	175,7
N₅-Cu₁-N₁-C₅	104,52618	97,68
N₁-Cu₁-N₂-C₆	0,77447	0,51
N₃-Cu₁-N₂-C₆	131,59267	121,39
N₅-Cu₁-N₂-C₆	-91,94598	-87,91
N₁-Cu₁-N₂-C₈	-171,09488	-170,47
N₃-Cu₁-N₂-C₈	-40,27667	-49,58
N₅-Cu₁-N₂-C₈	96,18468	101,11

Na Tabela 25 encontram-se as interações de hidrogênio com as respectivas distâncias e ângulos para o complexo [Cu(apy-apn)].

Tabela 24 - Ligações de Hidrogênio para o complexo [Cu(apy-apn)] (Å, °)

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	d(D-H...A) (°)	Códigos de simetria
C ₉ -H ₉ ...O ₅	0.97	2.36	3.22(2)	147	1/2-x,1/2+y,-1/2+z
C ₈ -H ₈ ...O ₄	0.97	2.45	3.36(2)	156	1/2-x,1/2+y,-1/2+z
C ₁₆ -H ₁₆ ...O ₈	0.93	2.53	3.15(2)	125	-x,1-y,-1/2+z
C ₁₉ -H ₁₉ ...O ₇	0.93	2.43	3.33(2)	161	1/2-x,-1/2+y,-1/2+z

Na Figura 43 a e b podem-se ver as interações não clássicas do tipo C-H...O que são formadas no complexo [Cu(apy-apn)] e a Figura 44 apresenta o empacotamento cristalino da estrutura em estudo, onde encontram-se quatro moléculas por cela unitária.

Figura 43- Ligações de hidrogênio do complexo [Cu(apy-apn)]: a e b

a)

b)

Figura 44 - Representação do empacotamento cristalino do complexo [Cu(apy-apn)]

6.5.1 Análise das Superfícies de Hirshfeld para o complexo [Cu(apy-apn)].

A superfície de Hirshfeld é uma ferramenta que mostra como ocorrem as interações entre as moléculas e auxiliam na quantificação das contribuições das interações que formam a rede cristalina.

O gráfico de superfície utilizando a propriedade dnorm para o complexo [Cu(apy-apn)], encontra-se na Figura 45, onde percebe-se que o maior contato interatômico acontece entre os nitrogênios e os carbonos desordenados, além de apresentar interações próximas aos átomos de oxigênio do perclorato.

Figura 45 - Superfície de Hirshfeld dnorm do [Cu(apv-apn)]

Ao analisar os gráficos de superfície na sua forma indexada, percebe-se que as regiões côncavas e convexas interagem entre si. Na Figura 46 conseguimos perceber que na região onde estão localizados os átomos de nitrogênio possuem uma predominância da cor azul, ou seja uma região convexa, pois são átomos que possuem pares de elétrons. Nos anéis aromáticos devido a existência de interações π , há sobre eles regiões vermelhas e azuis evidenciando esse tipo de ligação.

Figura 46 - Superfície de Hirshfeld indexada do [Cu(apv-apn)]

A Figura 47 apresenta os gráficos de impressão digital para o complexo [Cu(apv-apn)], onde pode-se observar a presença forte das interações a partir das ligações de hidrogênio. Sendo as interações mais fortes H...H com 28,3% e a O...H com 47,4%

Figura 47 - Gráficos de impressão digital para o complexo [Cu(apv-apn)]

6.5.2 Cálculos Teóricos para o complexo [Cu(apv-apn)].

Assim como as demais estruturas, o complexo [Cu(apv-apn)] teve a sua estrutura otimizada ao realizar cálculos aplicando o DFT, utilizando o funcional B3LYP e as bases 6-31G ++, exceto para o cobre onde foi utilizado a base LANL2DZ. A Figura 48, retrata a sobreposição da estrutura experimental e da estrutura teórica do complexo, com valor de RMSD de 0,023nm.

Figura 48 - Superposição da molécula da estrutura [Cu(apv-apn)] cristalografia (azul) e otimizada (vermelha)

Comparando a estrutura experimental e a teórica através da imagem, percebe-se que existem pequenas distorções em alguns pontos da estrutura, sendo que as mais expressivas estão localizadas onde existem os átomos desordenados.

A Tabela 26, apresenta os resultados das propriedades físico químicas calculadas para o complexo [Cu(apv-apn)]. Os cálculos das propriedades físico químicas das estruturas experimental e da otimizada foram realizados através das equações propostas por Pearson (1986).

Tabela 25 - Propriedades Físico Químicas calculadas para o [Cu(apy-apn)]

PROPRIEDADES	EXPERIMENTAL	TEÓRICA
Polarizabilidade Isotrópica (Bohr ³)	237,95	271,61
SOMO α (eV)	-0,4892	-0,4833
LUMO α (eV)	-0,31263	-0,31064
E _{SOMOα} - E _{LUMOα} (eV)	0,17657	0,17266
SOMO β (eV)	-0,50044	-0,49469
LUMO β (eV)	-0,36153	-0,35366
E _{SOMOβ} - E _{LUMOβ} (eV)	0,13891	0,14103
Momento de Dipolo (Debye)	1,0563	0,7766
Eletronegatividade α (eV)	0,4009	0,3969
Eletronegatividade β (eV)	0,4309	0,4242
Dureza α	0,0882	0,0863
Dureza β	0,0694	0,0705
Moleza α	11,327	11,583
Moleza β	14,398	14,181

Através dos dados obtidos pelos cálculos das propriedades físico químicas, percebe-se que existem pequenas variações entre os resultados das estruturas experimental e a teórica. Isso ocorre no cálculo da polarizabilidade mostrando que o resultado da estrutura otimizada apresenta o maior valor (271,61Bohr³) e o momento dipolo da estrutura experimental é maior em relação a teórica. Os valores dos orbitais SOMO α e LUMO α para as estruturas cristalográfica e otimizada não possuem diferenças significativas quando comparados com os orbitais β . A eletronegatividade, dureza e moleza do complexo, também não possuem diferenças significativas. As Figuras 49 e 50 mostram a ilustração da contribuição dos orbitais atômicos para os orbitais moleculares SOMO E LUMO para a estrutura experimental e teórica do complexo [Cu(apy-apn)], apresentando contribuições muito semelhantes. Logo, os orbitais da estrutura experimental possuem contribuições meliores distribuídas no complexo do que a estrutura teórica.

Figura 49 - Distribuição dos orbitais SOMO e LUMO para o complexo [Cu(apy-apn)] Experimental

Figura 50 - Distribuição dos orbitais SOMO e LUMO para o complexo [Cu(apy-apn)] Teórico

A estrutura obtida através dos dados obtidos do raio X mostrou um complexo e dois percloratos como contra íons, como já salientado os mesmos foram omitidos para a realização do cálculo e para a estabilização da mesma, adicionou-se uma carga 2+ ao metal. Como pode ser visto na Figura 51, o mapa eletrostático do complexo mostra o seu caráter positivo e sua maior tendência em atrair elétrons.

Figura 51 - Diagrama de potencial eletrostático para o [Cu(apy-apn)]. a) Experimental e b) Teórico

Um outro ponto importante a ser analisado, foi o *gap* de energia entre o HOMO-LUMO, pois esse dado é um distinto indicativo de estabilidade e reatividade das moléculas, que são relacionadas com o conceito de dureza de Pearson (η), assim altos valores de *gap* indicam que a molécula é altamente estável e tem baixa reatividade e baixos valores do *gap* indicam instabilidade na molécula e, portanto, alta reatividade (ZHANG, 2007; COSTA *et al*, 2016).

Sendo assim, com o propósito de apresentar o *gap* de energia dos orbitais (HOMO-LUMO-SOMO), foi feito o gráfico com o último orbital de fronteira ocupado (HOMO), o último orbital de fronteira desocupado (LUMO) e o orbital molecular ocupado somente por um elétron (SOMO) do elétron α para as estruturas ASZ, Zn(apyepy), CW2-10A, Cu(denim) e [Cu(apy-apn)], que são apresentados nas Figuras 52 e 53.

Figura 52 - *gap* das Estruturas Experimental

Figura 53 - *gap* das Estruturas Teórica

Nesse contexto, observamos que para a estrutura cristalográfica os complexos ASZ e Cu(denim) apresentaram os menores valores de *gap* (0,077 eV e 0,169 eV), enquanto que o ligante CW2-10A apresentou o maior *gap* (0,328 eV), já os complexos Zn(apyepy) e [Cu(apy-apn)] possuem valores de *gap* bem próximos (0,173 eV e 0,177 eV). Os valores do *gap* para as estruturas teóricas

possuem a mesma ordem de valores de *gap* da experimental, sendo o ligante [Cu(apv-apn)] com o maior valor e o complexo ASZ sendo o menor valor.

7 CONCLUSÃO

Este trabalho teve como objetivo a investigação estrutural de compostos imínicos, através da determinação das estruturas cristalinas por difração de raios X e a realização de cálculos teóricos para a otimização da estrutura e a verificação das propriedades eletrônicas. A resolução da estrutura das cinco moléculas em estudo foi alcançada a partir dos estudos por Cristalografia de Raios X. Os compostos ASZ, Zn(apyepy), CW2-10A, Cu(denim), [Cu(apy-apn)], apresentaram bons resultados quando comparados com as estruturas obtidas a partir da otimização pelos cálculos de DFT e as comparações dos resultados com estruturas semelhantes encontradas na literatura. Foram realizadas análises de superfície Hirshfeld para que pudesse verificar as interações intermoleculares presentes nas moléculas.

A estrutura que recebeu a sigla ASZ, apresentou índices de discordância $R = 0,0774$, $wR^2 = 0,2302$, caracterizando que o refinamento obtido foi eficiente. A molécula possui um eixo cristalográfico de ordem 2 e grupo pontual 2/m. Possui um centro metálico com geometria quadrada planar. Os cálculos de frequência vibracional não identificaram frequências imaginárias para a estrutura otimizada. Os dados cristalográficos e dos cálculos de DFT foram comparados com os encontrados na literatura e mostraram valores de distâncias e ângulos de ligação bem semelhantes, entretanto os resultados dos ângulos diedros apresentaram resultados um pouco divergentes, mas isso é aceitável, uma vez que os cálculos de otimização são realizados no vácuo. Através da análise da superfície Hirshfeld, pode-se confirmar as interações presentes na molécula ($N_7-H_6 \dots N_6$), assim como a ligações $H \cdots H$ corresponde a 32,5% das interações envolvidas no complexo.

O complexo com sigla Zn(apyepy), obteve bons índices de discordância $R = 0,0621$, $wR^2 = 0,2172$, apresentando grupo pontual mmm com eixo de ordem 2. O átomo central de zinco tem geometria bipiramidal ligada a 6 átomos de nitrogênio. Ao analisar os resultados das distâncias e ângulos de ligação, pode-se perceber que os dados da estrutura experimental e da teórica obtiveram resultados bem semelhantes e quando comparados com estruturas análogas da literatura as mesmas possuíam resultados bem próximos. Como já salientado, os ângulos diedros tiveram alguns resultados bem diferente do

esperado, mas algo já previsto uma vez que na realização dos cálculos, considera-se que a molécula encontra-se no vácuo. A partir da superfície de Hirshfeld foi possível confirmar as interações presentes no complexo e pode-se ver que a região que apresenta maior contato interatômico são ao redor do metal (Zn), próximos as moléculas de água (OW₁ e OW₂) e no O₂ do perclorato e também verificou-se que os contatos H...O são numerosos, compreendendo 45,7% do total, a forma como é composta o gráfico de impressão digital por possuírem dois picos agudos o que caracteriza como a presença de fortes ligações de hidrogênio.

O ligante CW2-10A, foi a estrutura que obteve o menor valor de discordância $R = 0,0348$, $wR^2 = 0,0902$ e grupo pontual 2/m. A estrutura determinada, estava de acordo com o esperado. Ao analisar os parâmetros geométricos do ligante pode-se verificar que as distâncias, ângulos e ângulos diedros estão coerentes com o que era esperado e também com os dados da literatura. A molécula possui uma ligação de hidrogênio não clássica do tipo C-H...O. As análises de superfície confirmaram essas interações e revelou que as interações intermoleculares principais foram C ... H.

A estrutura final do complexo com sigla Cu(denim), estava de acordo com a proposta inicial, apresentando um índice de discordância satisfatório $R = 0.0746$, $wR^2 = 0.2122$. Pode-se observar uma interação do metal Cu com átomos de oxigênio do íon perclorato, onde através dos comprimentos da ligação confirmou-se a presença da interação e não de uma ligação direta. Para realização dos cálculos, os contra íons foram omitidos e atribuiu-se uma carga +2 ao metal para sua estabilidade, os resultados obtidos foram satisfatórios em relação ao esperado. O complexo possui várias ligações de hidrogênio, destacando a existência de diversas ligações não clássicas do tipo C-H...O. Através da análise das superfícies, observa-se os pontos que apresentam maior contato interatômicos localizada sobre os contra íons (perclorato) e sobre o átomo de oxigênio (Cu₁ – O₁) que possui interação com o metal do complexo.

O complexo que possui a sigla [Cu(apy-apn)], possui alguns átomos desordenados e foi preciso que fossem refinados isotropicamente. Apresentou índices de discordância dentro do ideal $R = 0,0436$, $wR^2 = 0,1227$, a estrutura determinada está dentro do esperado. O cálculo de frequência vibracional não identificaram frequências imaginárias para a estrutura otimizada. Os resultados

das distâncias, ângulos e ângulos diedros apresentaram resultados de acordo com o esperado. Na análise de superfície verificou-se que a região que possui maior contato de interação aconteceu entre os nitrogênios e os carbonos desordenados, além de apresentar interação próximo aos átomos de oxigênio do perclorato.

Foram calculados para todas as moléculas em estudo nesse trabalho os valores do *gap*, onde percebeu-se que as estruturas teóricas possuem a mesma ordem de valores de *gap* da experimental, sendo o ligante CW2-10A com o maior valor e o complexo ASZ sendo o menor valor.

REFERÊNCIAS

1. ACOSTA, I, C, L, **Diversidade de parasitas dos gêneros Leishmania e Trypanosoma em animais silvestres de uma unidade de conservação e animais domésticos do seu entorno no Estado do Espírito Santo**, Dissertação, Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia da USP, 2013.
2. ALAM, M.S.; LEE, D. **Syntheses, crystal structure, Hirshfeld surfaces, fluorescence properties, and DFT analysis of benzoic acid hydrazone Schiff bases**. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 145, 563–574. 2015.
3. ASATH, R.M.; REKHA, T.N.; PREMKUMAR, S.; MATHAVAN, T.; BENIAL, A.M.F. **Vibrational, spectroscopic, molecular docking and density functional theory studies on N-(5-aminopyridin-2-yl)acetamide**. Journal of Molecular Structure 1125, 633-642. 2016.
4. ATKINS, P.; JONES, L. **Chemical Principles - The Quest for Insight**. Fifth Edit ed. New York: W. H. Freeman, 2010.
5. BAI, Y., DUAN, C, Y., CAI, P., DANG, D. B., MENG, Q. J. **Dalton Trans**,pp, 2678–2680. 2005.
6. CAI, P., DANG, D. B., MENG, Q. J. **Dalton Trans**,pp, 2678–2680. 2005.
7. BOYLES JS, ATWELL S, DRUZINA Z, HEUER JG, WITCHER DR. **Structural basis of selectivity and neutralizing activity of a TGF α /epiregulin specific antibody**. Protein Sci. Nov; 25(11):2028-2036. doi: 10.1002/pro.3023. 2016.
8. BRISSOS, R.F., TORRENTS, E., MELLO, F.M.S., PIRES, W.C., LACERDA, E.P.S., CABALLERO, A.B., CAUBET, A., MASSERA, C., ROUBEAU, O., TEATE, S, J., GAMEZ, P, **Highly cytotoxic DNA-interacting copper(II) coordination compounds**, Metallomics, 2014, 6, 1853—1868.
9. BRUKER. *APEX2*. (Bruker AXS Inc., 2012).
10. BRUKER. *SAINT*. (Bruker AXS Inc., 2012).
11. BUERGER, M.J. **X-Ray Crystallography**. New York. John Wiley and Sons, 1966.
12. CERCHIARO, G., FERREIRA, A.M.C. **Oxindoles and Copper Complexes with Oxindole-Derivatives as Potential Pharmacological Agents**. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 17, No. 8, 1473-1485, 2006.
13. CHOWDHURY, S., IVESON, P. B., DREW, M, G, B., TOCHER, D, A, & DATTA, D. **New J, Chem**, 27, 193–196. 2003.

14. COLLISON, S.R. & FENTON, D.E. **Metal Complexes of biracchial Schiff base macrocycles**. *Coord, Chem, Rev.,* 148,19, 1996.
15. COSTA, A., SILVA, A.L.P., VIANA, R.B., TANAKA, A.A., VARELA JR, J.J.G. **Theoretical study of the interaction between molecular oxygen and tetraaza macrocyclic manganese complexes**. *Mol Model.* 22: 217. 2016.
16. COSTA, H.R., **Estudo Teórico da Interação do Oxigênio Molecular com os Complexos de Dibenzo-tetraaza Anuleno de Ferro (II) e Manganês (II)**. Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão, para obtenção do grau de mestre em Química.2012.
17. COTTON, F.A., WILKINSON, G. **Advanced Inorganic Chemistry**, 5^a ed, New York: John Wiley and Sons,1988.
18. CRICHTON, R. R., **Biological Inorganic Chemistry: An Introduction**, 2008. 14; b) RAE,T.D., SCHMIDT, P.J., PUFAHL, R.A., CULOTTA, V.C., O'HALLORAN, T.V., *Science*, 284, 805–808. 1999.
19. CULLITY, B,D, **Elements of X-ray diffraction in detection of X-ray**, New York, Addisson-Wesley. 1967.
20. DAS,B., HAUKKA, M,, NORDLANDER,E, (μ -Acetato- $k^2O:O'$)[μ -2,6-bis({bis[(pyridin-2-yl- k N)methyl]amino- kN }methyl)-4-methylphenolato- $k^2O:O$](methanol kO) dizinc bis(perchlorate), *Acta Cryst*, E70, m120–m121. 2014.
21. DOROTÍKOVÁ, S., KOŽÍŠKOVÁ, J., MALČEK,M., JOMOVÁ, K., HERICH, P., PLEVOVÁ, K., BRIESTENSKÁ,K., CHALUPKOVÁ, A., MISTRÍKOVÁ, J., MILATA, V., DVORANOVÁ,D., BUČINSKÝ , L. **Copper(II) complexes with new fluoroquinolones: Synthesis, structure, spectroscopic and theoretical study, DNA damage, cytotoxicity and antiviral activity**. *Journal of Inorganic Biochemistry* 150 160–173. 2015.
22. DREW, M, G, B., PARUI, D., NASKAR, J. P., DATTA, D. **Eur, J, Inorg, Chem**, 4026–4028. 2006.
23. ECHEVARRIA, A,; NASCIMENTO, M, G,; GERÔNIMO, V,; MILLER, J,, GIESBRECHT, A,, J, Braz, Chem, Soc,, 10, 60, 1999.
24. FARRUGIA, L. J. **WinGX and ORTEP for Windows : an update**. *J. Appl. Crystallogr.* **45**, 849–854. 2012.
25. FARRUGIA, L,J, **WinGX-Version 2013,3**. *J, Appl, Cryst*, 45, 849-854, 2012.
26. FERREIRA, A.M.D.C., AZZELLINI, M.A.A., SANTOS, M.L.P. J. **Inorg. Biochem.**86 218, 2001.

27. FERREIRA, J. G. **Estudo de compostos quinônicos com potencial atividade contra a doença de Chagas**. Tese. Instituto de Química de São Carlos-IQSC/USP, 2008.
28. FONSECA, J. C. **Desenvolvimento e caracterização de uma solução sólida de antirretrovirais: a abordagem da engenharia de cristais na obtenção de uma nova forma cristalina**. Dissertação (mestrado). Universidade Federal do Ceara. 2016.
29. FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; CARICATO, M.; LI, X.; HRATCHIAN, H. P.; IZMAYLOV, A. F.; BLOINO, J.; ZHENG, G.; SONNENBERG, J. L.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; VREVEN, T.; MONTGOMERY, J. A., JR.; PERALTA, J. E.; OGLIARO, F.; BEARPARK, M.; HEYD, J. J.; BROTHERS, E.; KUDIN, K. N.; STAROVEROV, V. N.; KOBAYASHI, R.; NORMAND, J.; RAGHAVACHARI, K.; RENDELL, A.; BURANT, J. C.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; COSSI, M.; REGA, N.; MILLAM, J. M.; KLENE, M.; KNOX, J. E.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERTS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; MARTIN, R. L.; MOROKUMA, K.; ZAKRZEWSKI, V. G.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; FARKAS, Ö.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CIOSLOWSKI, J.; FOX, D. J. **Gaussian 09, Revision** Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
30. FUN, H.-K.; HORKAEW, J.; CHANTRAPROMMA, S. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **67**, o2644, doi:10.1107/S1600536811036579. 2011.
31. GIACOVAZZO, C. MONACO, H. L.; VITERBO, D.; SCORDARI, F.; GILLI, G.; ZANOTTI, G.; CATTI, M.; **“Fundamentals of Crystallography”**. ed. Giacobazzo, Oxford: IUCR – Oxford University Press, 2^a ed., 2002.
32. GUIMARÃES, A.R. **Geração, Contração e Polarização de Bases Gaussianas para Cálculos Quânticos de Átomos e Moléculas**. Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Química do Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, para obtenção do grau de mestre em Ciências. 2013.
33. HAO, YZ. **Crystal structure of bis{2,4-di-tert-butyl-6-[(isopropylimino)methyl]phenolato-N,O}zinc dichloromethane monosolvate**, *Acta Cryst*, E70, m390–m391. 2014.
34. HE, XX.; GUO, YM, **Two ZnII coordination complexes assembled by trithiocyanuric acid and two different N-donor auxiliary ligands**, *Acta Cryst*, C70, 764–769. 2014.
35. HIMEGI, A.; KAWATA, S. **Bis(n-dodecylammonium) bis(chloranilato) diethanolcuprate(II)**, *Acta Cryst*, E70, m63–m64. 2014.

36. HIRSHFELD, F. L. **Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities.** *Theor. Chim. Acta* **44**, 129–138, 1977.
37. INKAYA, E., DINCER, M. KORKUSUZ, E., YILDIRIM, I., BUYUKGUNGOR, O. **Synthesis, spectroscopic characterization and quantum chemical computational studies on 1-acetyl-3,5-di(4-methylphenyl)-1H-pyrazole.** *Journal of Molecular Structure* 1027 133–139. 2012.
38. INKAYA, E.; DINÇER, M.; SAHAN, E.; YILDIRIM, I.; BÜYÜKGÜNGÖR, O. **Structure of 5-benzoyl-4-phenyl-2-chloropyrimidine studied by X-ray diffraction, DFT calculations, NMR and FT-IR spectra.** *Journal of Molecular Structure* 1030 1–9. 2012.
39. IUPAC - International Union Pure and Applied Chemistry [online], Disponível na Internet via <http://goldbook.iupac.org/PDF/goldbook.pdf>, Última atualização em 1997, Acesso em 18 de fevereiro de 2017.
40. JOHANNES JW, BATES S, BEIGIE C, BELMONTE MA, BREEN J, CAO S, CENTRELLA PA, CLARK MA, CUOZZO JW, DUMELIN CE, FERGUSON AD, HABESHIAN S, HARGREAVES D, JOUBRAN C, KAZMIRSKI S, KEEFE AD, LAMB ML, LAN H, LI Y, MA H, MLYNARSKI S, PACKER MJ, RAWLINS PB, ROBBINS DW, SHEN H, SIGEL EA, SOUTTER HH, SU N, TROAST DM, WANG H, WICKSON KF, WU C, ZHANG Y, ZHAO Q, ZHENG X, HIRD AW. **Structure Based Design of Non-Natural Peptidic Macrocyclic Mcl-1 Inhibitors.** *ACS Med Chem Lett.* Dec 27;8(2):239-244. doi: 10.1021/acsmedchemlett.6b00464. 2016.
41. JONES, G., PROSSER, DE., KAUFMANN, M. **25-Hydroxyvitamin D-24-hydroxylase (CYP24A1): its important role in the degradation of vitamin D.** *Arch Biochem Biophys.* 523(1):9-18. doi: 10.1016/j.abb.2011.11.003. Review. 2012.
42. KASUGA N. C., HARA, Y., KOUMO, C., SEKINO, K., NOMIYA, K., **Two novel zinc (H) complexes of N'-[1-(2-pyridyl)ethylidene]morpholine-4-carbothiohydrazide,** *Acta Crystallographica Section C*, 1999.
43. KETATA, I., MECCHI, L., AYED, T.B., DUSEK, M., PETRICEK, V., HASSEN, R.B. **Synthesis, characterization, spectroscopic and crystallographic investigation of Cobalt(III) schiff base complex with two perpendicular diamine coumarin ligands.** *Open Journal of Inorganic Chemistry*, 2, 33-39. 2012.
44. KOCH, W., HOLTHAUSEN, M.C., **A Chemist's Guide to Density Functional Theory.** 2nd ed., Willey – VCH. Weinheim, 2001.
45. KOHN, W., SHAM, L.J. **Self-consistent equations including Exchange and correlation effects.** *Phys. Rev.*, v.140, p. A1133-A1138, 1965.

46. KOSAR, B.; ALBAYRAK, C. **Spectroscopic investigations and quantum chemical computational study of (E)-4-methoxy-2-[(p-tolylimino)methyl]phenol**. *Spectrochimica Acta Part A* 78. 160–167. 2011.
47. KOVALCHUK, M. V. Crystallography as a methodology for scientific development in the 21st Century: A review. **Crystallography Reports**, v. 56, n. 4, p. 539–552, 2011.
48. LADD, M.F.C.; PALMER, R.A. **Structure Determination by X-ray Crystallography**. 3rd ed. 1994.
49. LEACH, A.R. **Molecular Modelling: Principles and Applications**. London: Addison Weley Longman, 1996.
50. LEVINE, I. N. **Quantum Chemistry**. New Jersey: Prentice Hall, 2000.
51. LIFSHITZ, R. **What is a crystal?** *Z. Kristallogr.* 222 (2007) 313–317.
52. a) LOBANA T.S., P. KUMARI, G. HUNDAL, R.J. BUTCHER. **Metal derivatives of N¹-substituted thiosemicarbazones with divalent metal ions (Ni, Cu): Synthesis and structures**. *Polyhedron.*, 29.1130-1136. 2010.
53. (b) D. C ILIES, S. SHOVA, V. RADULESCU, E. PAHONTU, T. ROSU, *Polyhedron*. **Synthesis, characterization, crystal structure and antioxidant activity of Ni (II) and Cu (II) complexes with 2-formilpyridine N(4)-phenylthiosemicarbazone** 97, 157-166. 2015.
54. LONTIE, R. Ed., **Copper Proteins and Copper Enzymes** 1-3. 1984
55. MACRAE, C. F. *et al.* **Mercury CSD 2.0 – new features for the visualization and investigation of crystal structures**. *J. Appl. Crystallogr.* **41**, 466–470, 2008.
56. MAFRA, D., COZZOLINO, S.M.F. *Rev. Nutr.*, 2004, 17(1), 79-87.
57. MCWEENY, R.; SUTCLIFFE, B.T. **Methods of molecular quantum mechanics**. p. 690, London: Academic Press, 1969.
58. MELOV, S., WOLF, N.; STROZYK, D., DOCTROW, S, R., BUSH, A.I. **Mice transgenic for ...**, *Free Rad, Biol, Med*, 38 258-261. 2005.
59. MICHALSKY, E.M., DIAS, C.L.F., PIMENTA, P.F., SECUNDINO, N.F., DIAS, E.S. **Assessment of PCR in the detection of *Leishmania* spp in experimentally infected individual phlebotomine sandflies (Diptera: Psychodidae: Phlebotominae)**, *Rev Inst Med Trop Sao Paulo* 44: 255-259, 2002.
60. MORGON, N. H; CUSTÓDIO R. **Teoria do Funcional da Densidade**. *Química Nova*, 18,1, 44-55, 1995.

61. MUTHU, K., MEENATCHI, V., RAJASEKAR, M., ADITYA PRASAD, A., MEENA, K., AGILANDESHWARI, R., KANAGARAJAN, V., MEENAKSHISUNDARAM, S.P. **Combined theoretical and experimental studies on the molecular structure, spectral and Hirshfeld surface studies of NLO tris(thiourea)zinc(II) sulfate crystals.** Journal of Molecular Structure 1091, 210–221. 2015.
62. PAL, P. K., CHOWDHURY, S., DREW, M. G. B., DATTA, D. **New J, Chem,** 24, 931–933. 2000.
63. PEARSON, R.G. **Absolute electronegativity and hardness correlated with molecular orbital theory.** Proc. Natl. Acad. Sci. 83 (1986) 8440–8444.
64. PETER, M. W.; JOHNSON, B. G.; POPLE, J.A. **The Performance of the Becke-Lee-Yang-Parr.** Chem. Phys. Lett. 197, 499-505, 1992.
65. PICKWORTH, J., TRUEBLOOD, K. N. **Crystal Structure Analysis A Primer** 3 ed., editado por IUCr, pp 3-5, Los Angeles: Oxford University Press. 2010.
66. PRASAD, A.; MUTHU, K.; MEENATCHI, V.; RAJASEKAR, M.; AGILANDESHWARI, R.; MEENA, K.; VIJILA MANONMONI, J. MEENAKSHISUNDARAM, S.P. **Optical, vibrational, NBO, first-order molecular hyperpolarizability and Hirshfeld surface analysis of a nonlinear optical chalcone.** Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 140, 311–327. 2015.
67. RAVOOF, T.B.S.A, OMAR, S.A., TAHIR, M.I.M., CROUSE, K.A, **Bis{S-benzyl 3-[(phenyl)(pyridin-2-yl)- methylidene]dithiocarbazato}zinc acetonitrile monosolvate,** Acta Cryst, E68, m390–m391. 2012.
68. RAVOOF, T. B. S. A., OMAR, S.A., TAHIR, M.I.M., CROUSE, K.A., **{S-Benzyl 3-[(6-methylpyridin-2-yl-kN)- methylidene]dithiocarbazato-k²N³,S}-zinc,** Acta Cryst, (2012), E68, m534–m535.
69. SABINO, G.L. **Investigação da reatividade de complexos metálicos com ligantes bases de Schiff frente a infecções parasitárias.** Dissertação. Instituto de Química da USP, 2014.
70. SAKYAN, I.; LOGOGLU, E.; ARSLAN, S.; SARI, N., AKIYAN, N, **Antimicrobial activities of N-(2-hydroxy-1-naphthalidene)-amino acid (glycine, alanine, phenylalanine, histidine, tryptophane) Schiff bases and their manganese(III) complexes,** Biometals, p, 115–120, 2004.
71. SARI, N.; ARSLAN, S.; LOGOGLU, E. SAKIYAN, I. **Antibacterial activities of some Amino acid Schiff bases,** GU Journal of Science, p, 283-288, 2003.
72. SCHNEIDER, H. J. AND YATSIMIRSKY, A. K. **Principles and Methodos in Supramolecular Chemistry** England, John Wiley & Sons, LTD, 2000.

73. SENTHILKUMAR,K.; THIRUMOORTHY,K.; VINITHA,G.; SONI,K.; BHUVANESH, N.S.P.; PALANISAMI, N. **Synthesis and characterization of d10 metal complexes of 3-Me-5- FcPz: Structural, theoretical and third order nonlinear optical properties.** Journal of Molecular Structure 1128 36 à 43. 2017.
74. SETIFI, Z., SETIFI,F., EL AMMARI, L., EL-GHOZZI,M. SANTOS,J.S.O., MERAZIG,H., GLIDEWELL,C. **Poly[[chlorido(1,10-phenanthroline k²N,N')copper(II)]-μ₃-1,1,3,3-tetracyano- 2-ethoxypropenido-k³N:N':N'']:** coordination polymer sheets linked into bilayers by hydrogen bonds, Acta Cryst, C70, 19–22. 2014.
75. SILVA, J, A, **FT-Raman, FT-IR e DFT na Base de Schiff (4E)-4-(2-hidroxibenzilidenoamino)-1,2- dihidro-2,3-dimetil-1-fenilpirazol-5-ona,** Dissertação, Instituto de Física da UFMT, 2010.
76. SKLENAR, H.; JÄGER, J. Molecular structure-biological activity relationships on the basis of quantum-chemical calculations. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 16, n. 3, p. 467–484, set. 1979.
77. SMITH, W.B. **Introduction to Theoretical Organic Chemistry and Molecular Modeling**; Wiley – VCH, 1996.
78. SPACKMAN, M. A. MCKINNON, J. J. FINGERPRINTING INTERMOLECULAR INTERACTIONS IN MOLECULAR CRYSTALS. *CrystEngComm* 4, 378–392. 2002.
79. SPACKMAN, M. A.; JAYATILAKA, D. **Hirshfeld surface analysis.** *CrystEngComm*,11, 19—32. 2009.
80. SPEK, A. L. **Single-crystal structure validation with the program PLATON.** *J. Appl. Crystallogr.* 36, 7–13, 2003.
81. SUDHA,S.; SUNDARAGANESAN,N.; VANCHINATHAN,K.; MUTHUB,K.; MEENAKSHISUNDARAM, S.P. **Spectroscopic (FTIR, FT-Raman, NMR and UV) and molecular structure investigations of 1,5-diphenylpenta-1,4-dien-3-one: A combined experimental and theoretical study.** Journal of Molecular Structure 1030. 191–203. 2012.
82. SUN, Q. Z., BAI, Y., HE, G, J., DUAN, C. Y., LIN, Z. H., MENG, Q. J. **Chem, Commun,** , 2777–2779. 2006.
83. TAIB,L.A., FAIDALLAH,H.M., SAHIN,Z.S., ASIRI,A.M., SAHIN,O., ARSHAD,M.N. **Synthesis, spectral analysis, X-ray crystal structures and evaluation of chemical reactivity of five new benzoindazole derivatives through experimental and theoretical studies.** Journal of Molecular Structure 1076 (2014) 272–279.

84. TILLEY, R.J.D. **Cristalografia: Cristais e Estruturas Cristalinas**. 1.ed. Tradução: Fábio R.D.de Andrade. São Paulo. Oficina de Textos, 2014.
85. TONITI W, YOSHIDA T, TSURUMURA T, IRIKURA D, MONMA C, KAMATA Y, TSUGE H. **Crystal structure and structure-based mutagenesis of actin-specific ADP-ribosylating toxin CPILe-a as novel enterotoxin**. PLoS One. Feb 15;12(2):e0171278. doi: 10.1371/journal.pone.0171278. 2017.
86. VARELA JÚNIOR, J.J.G., **Teoria do Funcional de Densidade Aplicada ao Estudo de Interação Entre Oxigênio Molecular e NanoClusters de Platina Dopados com Al, Cr e V**. Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Química do Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, para obtenção do grau de doutor em Ciência. 2011.
87. a) VIGATO, P.A., TAMBURINI, S. **Cood. Chem.Rev.** 248 (2004) 1717. b) COZZI, P.G., **Cem.Soc.Ver.** 33, 410. 2004.
88. WANNINGER, S., LORENZ,V., SUBHANB,A., EDELMANN, F.T. **Metal complexes of curcumin – synthetic strategies, structures and medicinal applications**. Chem. Soc. Rev., 44, 4986. 2015.
89. WANG WEN-HUA., YOU, ZHONG-LU, SHENG, WEI-LIU., WANG, DA-QI., *Acta Crystallogr., Sect.E:Struct.Rep.Online* **62**, o1772, doi:10.1107/S1600536806012244. 2006.
90. WU, Y., WANG, W.Z., ISMAYILOV, R.H., LEE, G.H., PENG, S.M. **A coordination polymer consisting of two different one-dimensional copper(II) chains**, Acta Cryst, C70, 285–288. 2014.
91. XU, XJ., **A one-dimensional Zn^{II} coordination polymer: poly[dichlorido(μ_2 1,phenylenediacetato- $k^2O:O'$)bis{ μ_2 - 1,3-bis[{1H-1,2,4-triazol-1-yl)methyl]-benzene-j2N3:N30}dizinc(II)]**, Acta Cryst, C70, 1033–1035. 2014.
92. ZHANG, G.; MUSGRAVE, C.B. **Comparison of DFT Methods for Molecular Orbital Eigenvalue Calculations**. J. Phys. Chem. A.v.111, p. 1554-1561, 2007.
93. ZHOU, X.X., ZHOU, Z.Y., CHEN, J.Q., LIN, X.M., CAI, Y.P., **Bis[methyl 2-(2-pyridylmethylidene)- hydrazinecarbodithioato]zinc(II)**, Acta Cryst, E64, m328–m329. 2008.