

Universidade Federal de Minas Gerais

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

Nahum Ramirez Pineda

**Ligações químicas em complexos de Ni e Cu com geometrias de
coordenação distorcidas e densidade eletrônica experimental de
 $[\text{Cu}(2,2'\text{-Bipiridina})_2\text{NO}_3]\text{NO}_3$**

Belo Horizonte

2017

UFMG/ ICEX/ DQ. 1.194^a

D. 655^a

Nahum Ramirez Pineda

Ligações químicas em complexos de Ni e Cu com geometrias de coordenação distorcidas e densidade eletrônica experimental de
[Cu(2,2'-*Bipiridina*)₂NO₃]NO₃

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química – Físico-Química

Belo Horizonte

2017

R1731 Ramírez Pineda, Nahum
2017 Ligações químicas em complexos de Ni e Cu com
D geometrias de coordenação distorcidas e densidade
eletrônica experimental de $[\text{Cu}(2,2'\text{-bipiridina})_2\text{NO}_3]\text{NO}_3$
[manuscrito] / Nahum Ramírez Pineda. 2017.
82 f. + [xiv]: il.

Orientador: Bernardo Lages Rodrigues.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais - Departamento de Química.

Inclui bibliografia e apêndice.

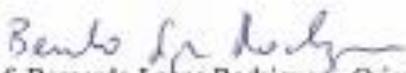
1. Físico-química - Teses 2. Ligações químicas -
Teses 3. Complexos metálicos de transição - Teses 4.
Raios X - Difração - Teses 5. Cobre - Análise - Teses
6. Níquel - Análise - Teses I. Rodrigues, Bernardo
Lages, Orientador II. Título.

CDU 043

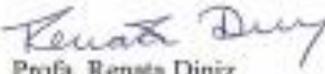
"Ligações Químicas em Complexos de Ni e Cu com Geometrias de Coordenação Distorcidas e Densidade Eletrônica Experimental de [Cu(2,2'-Bipiridina)₂NO₃][NO₃]"

Nahum Ramírez Pineda

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Prof. Bernardo Lages Rodrigues - Orientador
UFMG


Prof. William Ricardo Rocha
UFMG


Profa. Renata Diniz
UFMG

Belo Horizonte, 17 de fevereiro de 2017.

Agradecimentos

Gostaria de expressar meus profundos agradecimentos ao Professor Bernardo Lages Rodrigues, pela orientação acadêmica e amizade, durante o desenvolvimento do trabalho.

Sem dúvida a minha família, embora de que estejam longe, sempre são fonte confiança e incentivo para continuar adiante, quero agradecer em especial a minha avó Elisa de Pineda e minha mãe Auxiliadora Pineda.

Aos grandes amigos que o Brasil me permitiu conhecer que foram de grande apoio durante esta aventura: Eduard, Adriana, Shirley, Carlos, Lucius, Ana, Bruno, Isabel, Amalyn, Elias, Isabela, Olman, Adriana....Muito obrigado.

Sou grato ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Minas Gerais e à secretaria desse programa pelo auxílio nas questões burocráticas.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de pós-graduação.

À Organização dos Estados Americanos (OEA) e o Grupo Coimbra de Universidades Brasileiras (GCUB) por me permitir viver esta experiência.

Resumo

Seis complexos do tipo $[ML_2(OXO)]Y$ foram sintetizados: (I) $[Ni(2, 2'-Bipiridina)_2Ac]BF_4$, (II) $[Ni(1, 10-Fenantrolina)_2Ac]BF_4$, (III) $[Ni(6,6'-Dimetil-2,2'-dipyridy)_2Ac]BF_4$, (IV) $[Cu(3,4,7,8-Tetrametil-1,10-Fenantrolina)_2Ac]BF_4$, (V) $[Cu(6,6'-Dimetil-2,2'-dipiridil)_2]BF_4$ e (VI) $[Cu(2,2'-Bipiridina)_2NO_3]NO_3$. As estruturas de todos os complexos foram determinadas por difração de raios X de monocristal. O complexo I cristaliza no grupo espacial $P2_1/c$, os complexos II e IV cristalizam no grupo $P2_1/c$, III e VI no grupo $P2_1/n$ e o complexo V cristaliza no grupo espacial $P2_1/a$. Diferentes distorções das geometrias regulares de coordenação são determinadas para esse tipo de compostos. Os cristais são estabilizados a partir de diferentes interações de hidrogênio fracas, as quais foram determinadas mediante o estudo estrutural e conferidas com a análise das superfícies de Hirshfeld de cada composto. Para o complexo IV, foi realizado o refinamento de deformação de densidade eletrônica, obtendo resultados quimicamente coerentes, os quais foram interpretados a partir da Teoria Quântica de Átomos em Moléculas, obtendo claras evidências do mecanismo de ligação metal-ligante e distorção tipo Jahn-Teller do complexo.

Palavras chave: Refinamento de deformação, geometrias distorcidas, análise topológica.

Abstract

Six complexes of type $[ML_2(OXO)] Y$ were synthesized: (I) $[Ni(2, 2'-Bipyridina)_2Ac]BF_4$, (II) $[Ni(1, 10-Fenantrolina)_2Ac]BF_4$, (III) $[Ni(6,6'-Dimetil-2,2'-dipyridy)_2Ac]BF_4$, (IV) $[Cu(3,4,7,8-Tetrametil-1,10-Fenantrolina)_2Ac]BF_4$, (V) $[Cu(6,6'-Dimetil-2,2'-dipiridil)_2]BF_4$ e (VI) $[Cu(2,2'-Bipyridina)_2NO_3]NO_3$. The structures of all the complexes were determined by single crystal X-ray diffraction. The complex I crystallizes in the $P2_1/c$ spatial group, the complexes II and IV crystallize in the $P2_1/c$ group, III e VI in $P2_1/n$ spatial group and V crystallizes in the $P2_1/a$ group. Different distortions of the regular coordination geometries are determined for this type of compounds. The crystals are stabilized from different weak hydrogen interactions, which were determined by structural study and checked by analysis of the Hirshfeld surfaces of each compound. For the complex VI, the electron density deformation refinement was performed, obtaining chemically coherent results, which were interpreted from the Quantum Theory of Atoms in Molecules, Obtaining clear evidence of the metal-ligand binding mechanism and distortion of Jahn-Teller type of the complex.

Key-words: Deformation refinement, Distorted geometries, topological analysis.

Lista de Figuras

Figura 1. Processo de espalhamento da radiação por dois pontos	7
Figura 2. Relação entre os vetores S e S_0 com o vetor s	8
Figura 3. Relação da diminuição do fator de espalhamento atômico com o aumento de $(2\sin\theta/\lambda)$	9
Figura 4. Contribuição do fator de espalhamento atômico (f_i), para átomos deslocados da origem de coordenada, ao Fator de estrutura (F_i).	10
Figura 5. Diagrama vectorial da contribuição de quatro átomos ao fator de estrutura.	11
Figura 6. Fator de estrutura considerando todas as contribuições (F_{hkl}) e considerando só os átomos pesados (F_{hkl}).	15
Figura 7. Integração do espalhamento sobre a densidade de um átomo esférica	18
Figura 8. Distribuição das contribuições relativas, dos fatores de espalhamento atômico do carvão (Azul) e dos eletros de valência (Vermelho); ao fator de estrutura total. (Macchi, 2013)	22
Figura 9. Processos de refinamento estrutural "Modelos de refinamento"	26
Figura 10. Representação (nas três dimensões) de alguns tipos de pontos críticos, Onde as setas representam as trajetórias de $\Delta\rho(r)$ (Bader, 1994).	32
Figura 11. Mapas teóricos do Laplaciano da densidade eletrônica a) Ligação Covalente, b) Ligação Iônica (Bader, 1994).	34
Figura 12. Diagramas das estruturas dos Ligantes L utilizados nas Sínteses	37
Figura 13. Unidade Assimétrica de I (mostrada com os átomos nomeados) e II (todos os átomos correspondem à unidade assimétrica)	42
Figura 14. Empacotamento Cristalino e interações intermoleculares presentes nos complexos I e II	44
Figura 15. Interações C-H... π presentes em I e II	45
Figura 16. Difratogramas de pó para os complexos I e II	46
Figura 17. Superfícies de Hirshfeld para os complexos I e II.	47
Figura 18. Impressões digitais das superfícies de Hirshfeld em I. Contribuições átomos externos (d_e) e internos (d_i) à superfície a) todos os átomos, b) O-H, c) F-H, d) C-C e e) C-H... π	48
Figura 19. Impressões digitais das superfícies de Hirshfeld em II. Contribuições átomos externos (d_e) e internos (d_i) à superfície a) todos os átomos, b) O-H, c) F-H, d) C-C e e) C-H... π	49
Figura 20. a) Unidade Assimétrica e b) Esfera de coordenação do complexo III.	50
Figura 21. Impressões digitais das superfícies de Hirshfeld em III. Contribuições átomos externos (d_e) e internos (d_i) à superfície a) todos os átomos, b) O-H, c) F-H e d) C-C	52
Figura 22. Unidade assimétrica do complexo IV.	53
Figura 23. Geometria da esfera de coordenação do complexo IV	54
Figura 24. Empacotamento cristalino e Interações Intermoleculares presentes no complexo IV.	55
Figura 25. Impressões digitais das superfícies de Hirshfeld em IV. Contribuições átomos externos (d_e) e internos (d_i) à superfície a) todos os átomos, b) O-H e c) F-H.	56
Figura 26. a) Unidade assimétrica do complexo V e b) Geometria da esfera de Coordenação.	57
Figura 27. Impressões digitais das superfícies de Hirshfeld em V. Contribuições átomos externos (d_e) e internos (d_i) à superfície a) todos os átomos, b) F-H e c) C-H... π .	59
Figura 28. Unidade Assimétrica do Complexo VI.	61
Figura 29. Sistema de coordenadas para a simetria pontual do átomo de cobre	62
Figura 30. Superfície e impressão digital de Hirshfeld total do complexo VI	64
Figura 31. Superfícies de Hirshfeld das interações C-H...O a) do ligante Nitrato, b) do contraíon Nitrato e c) Impressão digital.	64
Figura 32. Estrutura e superfície de Hirshfeld para interações C-C de acoplamento de anéis.	65
Figura 33. Diagramas de alongamento e compressão na distorção Jahn-Teller	68
Figura 34. Mapas de deformação ao redor do Cobre a) plano xz, b) eixo z. c) plano xy e d) no plano de ligante nitrato.	69

Figura 35. Mapas do Laplaciano	73
Figura 36. Mapas de gradiente de densidade eletrônica para a) o contraion, b) anel da biperidina, c) plano de ligante nitrato e c) anel de cinco membros entre o Cobre e o ligante biperidina.	74
Figura 37. Mapa do Laplaciano dos Aneis	76

Lista de tabelas

Tabela 1. Reportes de estudos estruturais de compostos tipo $[ML_2(OXO)]$	4
Tabela 2. Parâmetros refinados durante os estudos de deformação ((Macchi, 2013)	26
Tabela 3. Ab-initio RHF (restricted Hartree-Fock) propriedades pontos críticos de ligação para ligações entre C, N e O para L-Alanina.	34
Tabela 4. Complexos Sintetizados	36
Tabela 5. Modelos de refinamento testados pelo formalismo de deformação em multipolos	39
Tabela 6. Fatores de expansão/compressão para os modelos A e B	39
Tabela 7. Parâmetros Geométricos dos complexos I e II.	43
Tabela 8. Ângulos ($^{\circ}$) entre os átomos da esfera de coordenação	43
Tabela 9. Distâncias e ângulos (Å , $^{\circ}$) das ligações de Hidrogênio dos complexos I e II.	45
Tabela 10. Distâncias e ângulos (Å , $^{\circ}$) entre os átomos na esfera de coordenação no complexo III.	51
Tabela 11. Distâncias e ângulos (Å , $^{\circ}$) das ligações de Hidrogênio.	51
Tabela 12. Distâncias e ângulos (Å , $^{\circ}$) entre os átomos na esfera de coordenação no complexo IV.	53
Tabela 13. Distâncias e ângulos (Å , $^{\circ}$) das ligações de Hidrogênio.	55
Tabela 14. Distâncias e ângulos (Å , $^{\circ}$) entre os átomos na esfera de coordenação do complexo V.	58
Tabela 15. Distâncias e ângulos (Å , $^{\circ}$) das ligações de Hidrogênio.	58
Tabela 16. Distâncias e ângulos (Å , $^{\circ}$) entre os átomos na esfera de coordenação do complexo VII	63
Tabela 17. Distâncias e ângulos (Å , $^{\circ}$) das ligações de Hidrogênio	63
Tabela 18. Parâmetros de refinamento obtidos	66
Tabela 19. Simetrias pontuais usadas no refinamento de deformação.	67
Tabela 20. Distribuição da população eletrônica no cobre para o complexo VII	70
Tabela 21. Parâmetros de ponto crítico obtidos para o complexo VII	71
Tabela 22. Parâmetros de ponto crítico da ligação C-H obtidos para o complexo VI.	72
Tabela 23. Parâmetros topológicos para a ligação de hidrogênio mais forte do complexo VII.	75
Tabela 24. Cargas atômicas determinadas para os modelos finais propostos A e B. Onde se observam as cargas e volumes atômicas, calculados por dois métodos o multipolo y mediante o uso da teoria quântica de átomos em molécula (QTAIM)s.	77

Lista de Abreviaturas, Símbolos e Unidades

IAM: Modelo do Átomo Isolado

PCL: Ponto Crítico de Ligação

X: grupo doador de ligação de hidrogênio;

Y: grupo receptor de ligação de hidrogênio;

2θ : ângulo entre a direção do feixe incidente (\mathbf{s}_0) e a direção do feixe espalhado (\mathbf{s});

\mathbf{h} : vetor de espalhamento;

$f_j(\mathbf{h})$: fator de espalhamento do centro espalhador j ;

$F(\mathbf{h})$: fator de estrutura na direção \mathbf{h} ;

Φ_h : Fase de $F(\mathbf{h})$;

$\rho(\mathbf{r})$: densidade eletrônica em \mathbf{r} ;

$\rho_a(\mathbf{r})$: densidade eletrônica radial de um átomo;

$\Delta \rho(\mathbf{r})$: densidade eletrônica de deformação;

$\nabla \rho(\mathbf{r})$: gradiente de $\rho(\mathbf{r})$;

$\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$: laplaciano de $\rho(\mathbf{r})$;

P_c e P_v : populações eletrônicas do caroço e da camada de valência;

$P_{lm\pm}$: população eletrônica dos multipolos;

$d_{lm\pm}$: funções de deformação, harmônicos esféricos reais;

k e k' : parâmetros de contração/expansão da densidade eletrônica;

λ_1 , λ_2 e λ_3 : curvaturas de $\rho(\mathbf{r})$;

Sumário

PARTE I. Fundamentos Teóricos.

1. Introdução	2
1.1. Descrição do sistema de Interesse	3
2. A cristalografia no estudo da estrutura química	4
2.1. Difração de raios X por Monocristal	5
2.1.1. Espalhamento por um Cristal	6
2.1.2. Fator de espalhamento atômico	8
2.1.3. Fator de estrutura	9
2.2. O Problema das Fases	11
2.2.1. Métodos Diretos	12
2.2.2. Método de Patterson (Método do Átomo Pesado)	14
3. Modelos de refinamento estrutural	18
3.1. Modelo do Átomo isolado	18
3.2. Formalismo Kappa	19
3.3. Formalismo Deformação da Densidade em Multipolo	21
3.4. Refinamento de Deformação da Densidade em Multipolo	24
3.4.1. Metodologia para Análises de Deformação da Densidade em Multipolo	25
3.5. Superfícies de Hirshfeld	27
4. Análises da Densidade Eletrônica	28
4.1. Análises topológica	28
4.2. A Ligação Química. "Ponto Crítico de Ligação"	31
4.2.1. Classificação das Ligações Químicas e a análise topológica da densidade eletrônica	32

Parte II. Experimental.

5. Metodologia Experimental	36
5.1. Sínteses	36
5.2. Determinação de estruturas cristalinas	37
5.3. Refinamento de Deformação do Complexo (VI) $[\text{Cu}(2,2'\text{-Bipiridina})_2\text{NO}_3]\text{NO}_3$	38
5.3.1. Metodologia para o refinamento de deformação	38
5.4. Análise topológica	40

Parte III. Resultados.

6. Resultados	42
6.1. Estudo Estrutural dos complexos (I) $[\text{Ni}(2, 2'\text{-Bipiridina})_2\text{Ac}]\text{BF}_4$ e (II) $[\text{Ni}(1, 10\text{-Fenantrolina})_2\text{Ac}]\text{BF}_4$	42
6.2. Estudo Estrutural do Complexo (III) $[\text{Ni}(6,6'\text{-Dimetil-2,2'-dipiridil})_2\text{Ac}]\text{BF}_4$	50
6.3. Estudo Estrutural do Complexo (IV) $[\text{Cu}(3,4,7,8\text{-Tetrametil-1,10-Fenantrolina})_2\text{Ac}]\text{BF}_4$	53
6.4. Estudo Estrutural do Complexo (V) $[\text{Cu}(6,6'\text{-Dimetil-2,2'-dipiridil})_2]\text{BF}_4$	57

Parte IV. Estudo de deformação da densidade eletrônica.

7. Densidade eletrônica experimental do Complexo (VI), $[\text{Cu}(2,2'\text{-Bipiridina})_2\text{NO}_3]\text{NO}_3$	61
7.1. Refinamento de deformação	66
7.2. Densidade eletrônica e coordenação do cobre no complexo $[\text{Cu}(2,2'\text{-Bipiridina})_2\text{NO}_3]\text{NO}_3$	66
7.3. Estudo Topológico da densidade eletrônica no complexo $[\text{Cu}(2,2'\text{-Bipiridina})_2\text{NO}_3]\text{NO}_3$	70

Parte V. Conclusões.

8. Conclusões	79
---------------	----

Referencias

Apêndice

PARTE I.

Fundamentos Teóricos

1. Introdução

Alfred Werner, no fim do século XIX, apresentou uma descrição de possibilidades geométricas de coordenações de complexos de metais de transição, a partir de considerações sobre isomerias observadas de alguns compostos. Em seus estudos, Werner apresentou o importante postulado de que as ligações entre metais e ligantes eram fixadas geometricamente no espaço, o que possibilitou a interpretação dessas ligações a partir de princípios da química estrutural (Kauffman, 1994). O trabalho de Werner e teorias que surgiram a partir dele (como a teoria da ligação de valência, a teoria do campo cristalino e a aplicação da teoria dos orbitais moleculares a complexos de metais de transição, conhecida como *Teoria de Campo Ligante*) sugerem que a coordenação de átomos metálicos a seus ligantes ocorre conforme geometrias bem estabelecidas (Ballhausen, 1979a, b).

Assim, considerações geométricas são apresentadas nas diferentes teorias que procuram explicar a formação dos compostos de coordenação. Levando ao que se conhece como geometrias comuns de coordenação, baseadas no número de coordenação. Muitos dos compostos tem este tipo de comportamento, sendo estabelecidos modelos de distribuição de energia e de ocupação dos orbitais para esses sistemas em coordenação usual, apresentando resultados coerentes com medidas espectroscópicas (Howarth, 1973).

Entretanto, resultados de medidas de difração de raios X (Dieng *et al.*, 2005, Sharma *et al.*, 2011, Sharma *et al.*, 2013) mostram que ocorrem distorções dos parâmetros geométricos (comprimentos e/ou ângulos de ligação), em diversos compostos de coordenação, especialmente naqueles com ligantes capazes de

coordenar-se de forma bidentada ao metal de transição, com possibilidade de formar-se anel de 4 membros. Contribuir para o entendimento da coordenação de metais nesses sistemas é o objetivo desse trabalho.

1.1. Descrição do sistema de Interesse

Os complexos de interesse neste estudo são os complexos do tipo $[ML_2(OXO)]Y$, em que M é um metal da primeira série de transição, L é um ligante bidentado, Bipiridina (Bipy) ou Fenantrolina (Phen), e OXO é um ligante quelante como acetato, carbonato ou nitrato, e Y é um contra íon. Os complexos de cobre são amplamente estudados, como exemplo, para os complexos $[Cu(Bipy)_2Ac]ClO_4 \cdot H_2O$ e $[Cu(Bipy)_2Ac]BF_4$ (Hathaway *et al.*, 1980), os autores determinaram que a coordenação metal-acetato é de tipo monodentada apresentando uma ligação $d[Cu-O1]$ 2.031(5) Å e $d[Cu-O2]$ 2.648(5) Å. Estudos mais recentes sobre complexos de $[Cu(Bipy)_2Ac]Y$ (Carballo *et al.*, 2003, Gao *et al.*, 2004), também supõem que o ligante acetato é monodentado. Em contrapartida, em estudos feitos sobre $[Cu(phen)_2Ac]ClO_4$ (Simmons *et al.*, 1985) foi determinada a coordenação bidentada do ligante acetato com distâncias de ligação $d[Cu1-O30]$ 2.220(4) Å e $d[Cu1-O31]$ 2.421(5) Å.

Poucos estudos tem sido realizados para materiais do tipo $[ML_2(OXO)]Y$ com Níquel como metal de transição, na base de dados (Cambridge Crystallographic Data Centre, 2015).

Alguns dos relatos que apresentam ligações do tipo $[ML_2(OXO)]$ são mostrados na tabela 1. Nos estudos citados, foram observadas distorções das geometrias de coordenação. Os diferentes relatos sobre esse tipo de compostos geram dúvida da existência de uma segunda coordenação Metal-Oxigênio (M-O), uma vez que todas as distâncias interatômicas estão dentro das distâncias da soma dos raios de van der Waals dos átomos participantes da interação M-O (Rahm *et al.*, 2016).

Tabela 1. Reportes de estudos estruturais de compostos tipo $[ML_2(OXO)]$

Metal	Ligante L	Ligante OXO	Contraíon (Y)	Fórmula molecular	Ref.
Cu(II)	C ₁₂ H ₈ N ₂ (Phen)	C ₂ H ₃ O ₂ ⁻ (Ac)	ClO ₄ ⁻	[Cu(Phen) ₂ Ac]Y	(Simmons <i>et al.</i> , 1985)
	C ₁₀ H ₈ N ₂ (Bipy)	C ₂ H ₃ O ₂ ⁻ (Ac)	ClO ₄ ⁻ .H ₂ O	[Cu(Bipy) ₂ Ac]Y	(Hathaway <i>et al.</i> , 1980)
	C ₁₀ H ₈ N ₂ (Bipy)	C ₂ H ₃ O ₂ ⁻ (Ac)	BF ₄ ⁻	[Cu(Bipy) ₂ Ac]Y	(Hathaway <i>et al.</i> , 1980)
	C ₁₀ H ₈ N ₂ (Bipy)	C ₂ H ₃ O ₂ ⁻ (Ac)	C ₉ H ₆ O ₅ ⁻ .6H ₂ O	[Cu(Bipy) ₂ Ac]Y	(Gao <i>et al.</i> , 2004)
	C ₁₀ H ₈ N ₂ (Bipy)	C ₂ H ₃ O ₂ ⁻ (Ac)	Cl.4H ₂ O.1/2MeOH	[Cu(Bipy) ₂ Ac]Y	(Carballo <i>et al.</i> , 2003)
Ni (II)	C ₁₂ H ₈ N ₂ (Phen)	H ₂ BUTC ²⁻	H ₃ BUTC ⁻ .6H ₂ O	[Ni ₂ (Phen) ₄ (H ₂ BUTC)]Y ₂	(Zhu <i>et al.</i> , 2013)
	C ₁₀ H ₈ N ₂ (Bipy)	TPHA ²⁻	ClO ₄ ⁻	[Ni ₂ (Bipy) ₄ (TPHA)]Y ₂	(Shi <i>et al.</i> , 1992)
	C ₁₀ H ₈ N ₂ (Bipy)	C ₂ H ₃ O ₂ ⁻ (Ac)	ClO ₄ ⁻ .2H ₂ O	[Ni(Bipy) ₂ Ac]Y	(Holz <i>et al.</i> , 1996)

Mais especificamente, esse trabalho apresenta o estudo de complexos do tipo $[ML_2(OXO)]Y$, em que M= Cu ou Ni.

2. A cristalografia no estudo da estrutura química

Na atualidade, o desenvolvimento e estudo de novos compostos é, talvez, um dos campos de maior importância da ciência. A caracterização e estudo das

propriedades que eles exibem constitui um passo imprescindível no processo de fabricação de dispositivos que poderiam levar à resolução dos numerosos problemas que desafiam a humanidade, como a fabricação de medicamentos, próteses, dentre outras aplicações.

2.1. Difração de raios X por Monocristal

A difração de raios X é uma das ferramentas mais utilizadas para o estudo da estrutura atômica da matéria. Também são muito usadas as difrações de elétrons e nêutrons. Em 1895, *Wilhelm Roentgen* descobriu os raios X, ao estudar a produção de elétrons em feixes conhecidos como raios catódicos, e observar que geravam uma misteriosa radiação não observada anteriormente (Toledo-Pereyra, 2009). Nomeou-se esses raios de raios X, pela sua natureza então desconhecida.

As primeiras aplicações dos raios X foram no campo da medicina. Depois, em 1912, *Max von Laue* sugeriu para *Walter Friedrich* e *Paul Knipping* a realização de uma experiência na qual se faria incidir um feixe de raios X sobre um cristal (Kojic-Prodic, 2015). Nessa época ainda não era conhecida a natureza dos raios X, e também não se havia confirmado experimentalmente a natureza periódica tridimensional da disposição dos átomos em um cristal. O experimento feito com um cristal de sulfato de cobre foi um sucesso, podendo-se confirmar a natureza dos raios X e a periodicidade cristalina; assim, então, se mostrou a primeira imagem de difração por um cristal.

Este fato estabelece a origem do que hoje se conhece como Cristalografia de raios X, sendo a cristalografia desde então uma grande ferramenta em muitas disciplinas científicas em especial na Física e Química da Matéria Condensada, na Biologia e na Biomedicina.

A difração dos raios X por um cristal é um fenômeno ondulatório, que se caracteriza pela geração de interferências construtivas entre feixes espalhados. O espalhamento é consequência da interação dos feixes de raios X com os átomos, essa interação gera oscilações dos elétrons, sendo esta interação resultado da perturbação ocasionada pelo campo elétrico oscilante associado aos raios X. O dipolo formado pela oscilação dos elétrons atua, conforme com a teoria eletromagnética, como fonte de radiação da mesma frequência que a radiação incidente, a esse tipo de espalhamento se conhece como *espalhamento coerente*.

2.1.1. Espalhamento por um Cristal

A intensidade da radiação espalhada, por um único espalhador decai proporcionalmente ao quadrado da distância D entre o ponto do detector e esse espalhador (Woolfson, 1997).

$$I \propto \frac{1}{D^2} \quad (1)$$

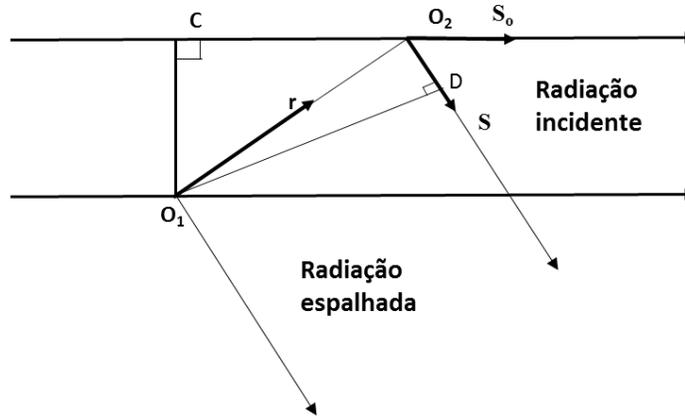


Figura 1. Processo de espalhamento da radiação por dois pontos

O fenômeno de difração de raios X por dois ou mais espalhadores distintos acontece quando se tem interferência construtiva entre os feixes espalhados. Considerando-se dois espalhadores coerentes (O_1 e O_2), se terá interferências construtivas quando a diferença de caminhos óticos α_{0102} , obedece a relação:

$$\alpha_{0102} = -\frac{2\pi}{\lambda} (CO_2 + O_2D) \quad (2)$$

Com $CO_2 = \mathbf{r} \cdot \mathbf{S}_0$ e $O_2D = -\mathbf{r} \cdot \mathbf{S}$, da equação 2, se obtêm.

$$\alpha_{0102} = 2\pi \mathbf{r} \cdot \mathbf{s} \quad (3)$$

Note-se que o vetor \mathbf{s} é muito importante para descrever o processo de espalhamento e é definido como $\mathbf{s} = (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0)/\lambda$, em que \mathbf{S}/λ e \mathbf{S}_0/λ são vetores de iguais magnitudes ($1/\lambda$), sendo o vetor \mathbf{s} perpendicular ao bissetor (figura 2) dos ângulos entre os vetores \mathbf{S} (radiação espalhada) e \mathbf{S}_0 (radiação incidente), de dimensão:

$$\mathbf{s} = (2 \sin \theta)/\lambda \quad (4)$$

Esse é o princípio fundamental do espalhamento da radiação pela matéria. No caso particular do espalhamento dos raios X por átomos foram desenvolvidas duas grandezas conhecidas como *Fator de espalhamento atômico* e *Fator de estrutura*.

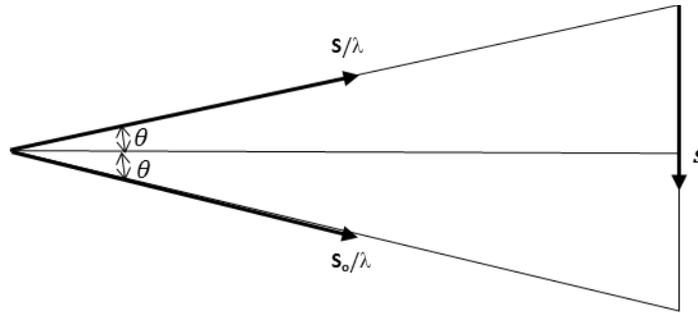


Figura 2. Relação entre os vetores S e S_0 com o vetor s

2.1.2. Fator de espalhamento atômico

O fator de espalhamento atômico é calculado tomando em conta as contribuições individuais de cada elétron ao processo de espalhamento e é definido como a relação entre a amplitude espalhada por um átomo, f_{at} , e a amplitude espalhada por um eletro, isolado, sob condições idênticas

$$f_j = \frac{f_{at}(\mathbf{h}, \sin \frac{\theta}{\lambda})}{f_e(\mathbf{h}, \sin \frac{\theta}{\lambda})} \quad (5)$$

A densidade eletrônica (ρ_j) envolvida no espalhamento, é expressa em elétrons por volume. Um espalhador centrado na origem do sistema de coordenadas, terá uma amplitude proporcional a ρdv em fase $2\pi \mathbf{r} \cdot \mathbf{s}$ (Coppens, 1997).

$$f_{at}(\mathbf{r}) = \int \rho_j(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{s}} d\mathbf{r} \quad (6)$$

Por outro lado, observa-se uma queda da intensidade de espalhamento relacionado ao aumento do ângulo de espalhamento. Essa queda é de grande importância e constitui uma das maiores limitantes na técnica de difração de raios X. Assim, para tentar conseguir informações em altos $(2 \sin \theta) / \lambda$, precisa-se de cristais com grande poder de difração.

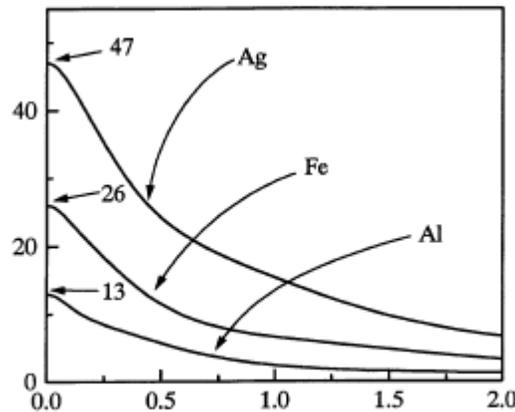


Figura 3. Relação da diminuição do fator de espalhamento atômico com o aumento de $(2 \sin \theta) / \lambda$

2.1.3. Fator de estrutura

Fator de estrutura é uma relação da somatória de cada uma das contribuições dos fatores de espalhamento atômicos ao espalhamento total da estrutura do material (Woolfson, 1997). Por exemplo, considere-se um conjunto de átomos colocados em posições definidas pelos vetores posição \mathbf{r}_i . Para o átomo 1, localizado a uma distância \mathbf{r}_1 da origem a sua contribuição para o fator de estrutura,

é dado pelo seu *fator de espalhamento atômico*, tomando em conta o deslocamento do átomo da origem.

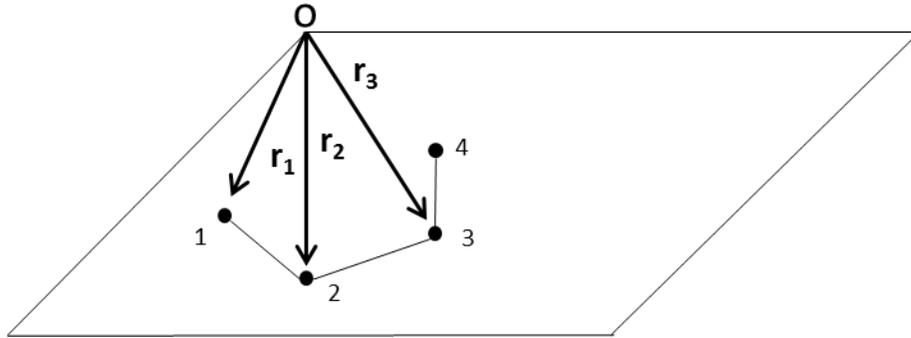


Figura 4. Contribuição do fator de espalhamento atômico (f_i), para átomos deslocados da origem de coordenada, ao Fator de estrutura (F_i).

$$f_i(\mathbf{r}) = \int \rho_j(\mathbf{r}) e^{2\pi i(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}) \cdot \mathbf{s}} d\mathbf{r} \quad (7)$$

Sendo 7 a expressão que define o espalhamento do átomo 1. Expressões similares podem ser obtidas para os outros átomos. O fator de estrutura resultante é dado pela contribuição de cada fator de espalhamento atômico e corresponde à soma vetorial das contribuições de cada átomo $F_i(\mathbf{s}) = \sum_{j=1}^n f_j e^{2\pi i \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{s}}$ relação que pode ser observada na figura 5.

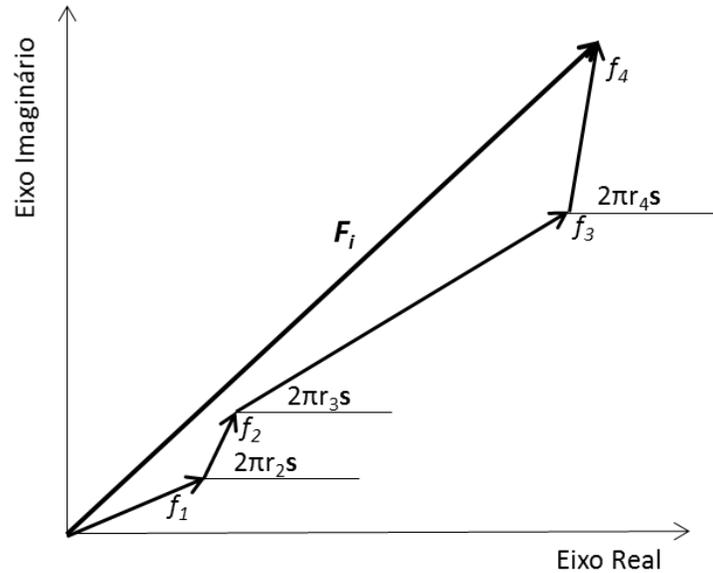


Figura 5. Diagrama vectorial da contribuição de quatro átomos ao fator de estrutura.

Experimentalmente só é possível obter as intensidades e os ângulos dos feixes espalhados. A incapacidade experimental de obter a relação entre as fases das ondas espalhadas constitui o conhecido *problema das Fases*.

2.2. O Problema das Fases

O modelo estrutural inicial pode ser calculado ao conhecer os módulos e fases dos fatores de estrutura. Pelo que, foram desenvolvidos dois métodos para a solução deste problema.

2.2.1. Métodos Diretos

Neste método, as fases dos fatores de estrutura são encontradas diretamente utilizando relações matemáticas, sendo estabelecida uma relação entre as amplitudes de um conjunto de reflexões (observadas experimentalmente) e suas fases obtidas depois do tratamento matemático. A amplitude e a fase de uma onda são quantidades independentes na difração de raios X; os métodos diretos consideram duas importantes propriedades da função de densidade eletrônica, para poder relacionar essas duas grandezas (Woolfson, 1971):

A função densidade eletrônica é não negativa em todo o espaço, isto é $\rho(x, y, z) \geq 0$ (**não negatividade**)

A função densidade eletrônica está concentrada em regiões mais ou menos esféricas arredor dos átomos (**Atomicidade**).

A transformada de Fourier de $\rho(x, y, z)$ é $(1/V)F_{hkl}$. Para o caso de todos os átomos serem os mesmos.

$$F_{hkl} = f \sum_{j=1}^N e^{2\pi i r_j \cdot s} \quad (8)$$

e o fator de estrutura correspondente à função $\rho^2(x, y, z)$, onde g é o fator de espalhamento ao quadrado (Rius, 2014).

$$G_{hkl} = g \sum_{j=1}^N e^{2\pi i r_j \cdot s} \quad (9)$$

Considerando que a transformada de Fourier de $\rho^2(x, y, z)$ é igual $(1/V)G_{hkl}$, e usando o teorema de convolução, $(1/V)F_{hkl}^*(1/V)F_{hkl}$, sempre que F_{hkl} for uma função discreta, definida nos vértices da rede recíproca, a integral de convolução, será:

$$G_{\vec{h}} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} F_{\vec{k}} F_{\vec{h}-\vec{k}} \quad (10)$$

Com \vec{h} e \vec{k} representando diferentes vetores no espaço recíproco.

Da razão entre as transformadas de Fourier de $\rho(x, y, z)$ e $\rho^2(x, y, z)$ para todos os átomos iguais, tem-se:

$$F_{\vec{h}} = \frac{\vartheta}{V} \sum_{\vec{k}} F_{\vec{k}} F_{\vec{h}-\vec{k}} \quad (11)$$

Multiplicando ambos os lados da equação por $F_{-\vec{h}}$ obtemos a função que relaciona a amplitude da onda espalhada com o fator de estrutura para diferentes vetores recíprocos:

$$|F_{\vec{h}}|^2 = \frac{\vartheta}{V} \sum_{\vec{k}} |F_{-\vec{h}} F_{\vec{k}} F_{\vec{h}-\vec{k}}| e^{i(\varphi_{-\vec{h}} + \varphi_{\vec{k}} + \varphi_{\vec{h}-\vec{k}})} \quad (12)$$

Analisando a equação, para valores altos de $|F_{\vec{h}}|$, $|F_{\vec{k}}|$ e $|F_{\vec{h}-\vec{k}}|$ o lado esquerdo da função terá valores altos, reais e positivos, com o que se espera que o maior termo da soma também seja real e positivo, pelo que $\varphi_{-\vec{h}} + \varphi_{\vec{k}} + \varphi_{\vec{h}-\vec{k}} \cong 0$.

Com essas considerações são procuradas as relações mais prováveis, sendo necessário o uso de probabilidade, são estabelecidas as relações com as quais são encontradas as fases pelos métodos diretos.

2.2.2. Método de Patterson (Método do Átomo Pesado)

Neste método, como seu nome o indica, se precisa ter na estrutura um ou mais átomos pesados. A contribuição dos átomos pesados (mais elétrons) é maior no processo de difração de raios X que a dos átomos leves (menos elétrons). Uma boa aproximação para conseguir as fases iniciais das ondas espalhadas é considerar que o fator de estrutura calculado é aproximado ao fator resultante só da contribuição dos átomos pesados. Na figura 6, se mostra o fator de estrutura para quatro átomos, onde f_1 e f_2 representam átomos pesados, e f_3 e f_4 átomos leves. O fator de estrutura F'_{hkl} corresponde ao fator de estrutura, só considerando os átomos pesados, e F_{hkl} considera todos átomos que contribuem ao espalhamento. Como se pode observar F'_{hkl} é uma boa aproximação do fator de estrutura total F_{hkl} (Terwilliger *et al.*, 1987).

A função de Patterson, $P(\vec{r})$, possui a seguinte forma:

$$P(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{h}} |F_{\vec{h}}|^2 e^{-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}} \quad (13)$$

Considerando $F_{\vec{h}} = F_{-\vec{h}}$

$$P(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{h}} |F_{\vec{h}}|^2 \cos[2\pi\vec{h} \cdot \vec{r}] \quad (14)$$

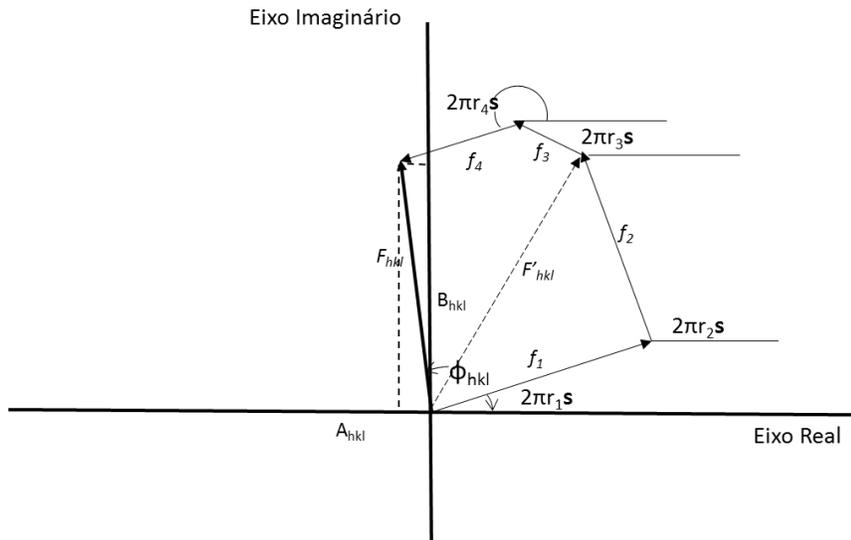


Figura 6. Fator de estrutura considerando todas as contribuições (F_{hkl}) e considerando só os átomos pesados (F_{hkl}).

Assim, a função de Patterson pode ser escrita em função dos módulos dos fatores de estrutura, obtidos experimentalmente na difração de raios X (Terwilliger & Eisenberg, 1983).

$$P(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{h}} |F_{\vec{h}}|^2 e^{-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}} \quad (15)$$

$$|F_{\vec{h}}|^2 = \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N f_j f_k e^{2\pi i \vec{h} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)} \quad (16)$$

Portanto, a função de Patterson é escrita em função das posições de seus máximos, que são observáveis nos mapas de densidade de Patterson, e correspondem a os átomos pesados.

$$P(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \left[\frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l f_j f_k e^{-2\pi i S[r - (r_j - r_k)]} \right] \quad (17)$$

$$P(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N P_{jk}[\mathbf{r} - (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)]$$

A partir da análise do gráfico de $P(\vec{r})$, estabelecendo relações entre as distâncias e ângulos das densidades descritas nos mapas, é possível estabelecer um modelo estrutural para a estrutura estudada.

O uso de um dos dois métodos descritos para o estabelecimento de um modelo estrutural, depende do tipo de composto estudado e a qualidade dos dados coletados, após a análises dos dados e propor um modelo que se ajuste ao sistema em estudo se começa o refinamento do modelo.

Mínimos quadrados, ao obter essas posições atômicas aproximadas dos átomos, para o modelo proposto, essas coordenadas podem ser otimizadas ajustando os fatores de estrutura calculados $F_{\text{calc}}(\mathbf{h})$ com a maior precisão aos Fatores de estrutura obtidos experimentalmente $|F_{\text{obs}}(\mathbf{h})|$. Essa otimização geralmente é feita mediante o usa do método de mínimos quadrados (Watkin, 2008) e a função de minimização é:

$$M = \sum_h w(Y_{obs} - Y_{calc})^2 \quad (18)$$

No caso do refinamento estrutural, a função de minimização, será:

$$M = \sum w (F_{obs}^2 - F_{calc}^2)^2 \quad (19)$$

onde w é o peso associado a cada observação.

Assim, a partir de um conjunto aproximado de parâmetros iniciais $X^{(0)}$ (por exemplo, Parâmetros de deslocamento térmico, posições atômicas) se começa a otimização o que fornece um novo conjunto de parâmetros $X^{(1)}$, ligeiramente diferentes dos iniciais e assim começa os ciclos de refinamento até obter a diferença mínima entre os parâmetros experimentais e calculados. Os parâmetros $X^{(n)}$ serão aqueles que melhor descrevem os dados experimentais, com o que, o modelo estrutural determinado é o mais próximo possível do real.

Para obter a melhor otimização no refinamento estrutural, são implementados diferentes modelos de refinamento que serão discutidos em seguida.

3. Modelos de refinamento estrutural

3.1. Modelo do Átomo isolado

Segundo o modelo de átomo isolado o fator de espalhamento atômico $f_j(\mathbf{s})$ é a Transformada de Fourier da densidade atômica $\rho_j(\mathbf{r})$ na direção de espalhamento definido por \mathbf{s} com simetria esférica (Woolfson, 1997). Para a resolução da Transformada de Fourier neste caso se considera \mathbf{s} na direção do eixo z no sistema de coordenadas polares (figura 7).

$$f_i(\mathbf{s}) = \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_j(r) \frac{\sin 2\pi s r}{2\pi s r} dr \quad (20)$$

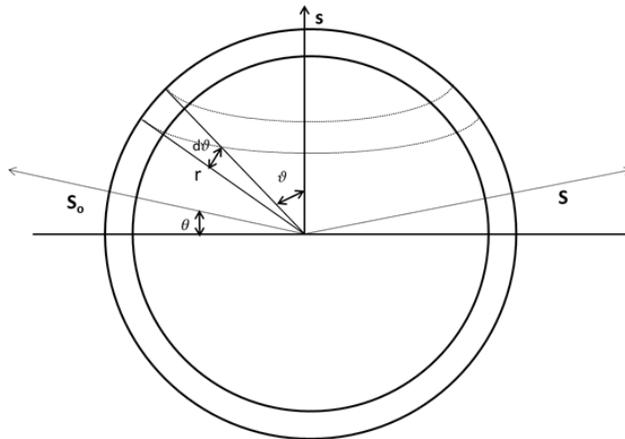


Figura 7. Integração do espalhamento sobre a densidade de um átomo esférica

Algumas considerações podem ser tecidas sobre o modelo.

- a) Os átomos estão isolados, é considerado que eles não interagem e as densidades eletrônicas para cada um deles é descrita esfericamente centradas nos núcleos;
- b) A aproximação do modelo é possível porque os elétrons mais internos mantêm uma distribuição, praticamente, esférica em torno ao núcleo, isso é valido por exemplo para o carbono, que possui apenas dois elétrons 1s;
- c) Portanto, o modelo pode ser aplicado, obtendo boas aproximações nas determinações das posições atômicas no cristal. Embora as considerações antes descritas dificultem a determinação de átomos leves, como o átomo de hidrogênio, o modelo constitui uma ferramenta com a qual se obtêm resultados que permitem excelentes determinações estruturais;
- d) Assim, o modelo do átomo isolado desconsidera distorções das distribuições eletrônicas, resultantes das formações de ligações químicas. O fato das moléculas apresentarem dipolo, resultando em uma distribuição não esférica das densidades eletrônicas. (Coppens, 1997). Assim, para melhorar as determinações por técnicas de difração foram desenvolvidos outros modelos que consideram deformações das densidades, alguns dos quais serão apresentados.

3.2. Formalismo Kappa

Uma simples modificação do modelo do átomo isolado (*IAM*), se refere ao *formalismo Kappa*, neste formalismo a densidade eletrônica é separada numa soma que considera a densidade eletrônica dos elétrons do caroço mais a densidade

eletrônica dos elétrons nos orbitais de valência. Com essa pequena modificação do modelo é possível uma transferência de carga entre os átomos (Macchi, 2013).

$$\rho_{atom} = \rho_{core} + \rho'_{valência} = \rho_{core} + P_v k^3 \rho_{valência}(kr) \quad (21)$$

Onde P_v está relacionado com a população de elétrons na camada de valência e o parâmetro k permite a expansão ou contração da camada de valência. O parâmetro k está estreitamente relacionado com a coordenada radial r , quando $k > 1$ é obtido o mesmo valor de densidade para um r menor pelo que a camada de valência é contraída. Contrariamente para $k < 1$, se obtém uma expansão da camada de valência. Assim, mediante a transformada de Fourier da densidade atômica, para o formalismo Kappa é possível o cálculo dos fatores de estrutura.

$$F(\mathbf{H}) = \sum_j [\{P_{jc} f_{jc}(H) + P_{jv} f_{jv}(H/k)\} e^{(2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j) T_j(\mathbf{H})}] \quad (21a)$$

São definidas funções de onda radiais na forma das funções de Slater, com o que, a densidade eletrônica para os elétrons de valência é:

$$\rho_v(kr) = \sum_i N_{nl} r^{2(n_l-1)} e^{-2k\zeta_i r} \quad (22)$$

Onde ζ_i é um fator obtido através das funções de Hartree-Fock relativística (Macchi, 2013).

Assim, o modelo possibilita descrever a expansão/contração da densidade eletrônica na camada de valência. Embora o formalismo Kappa tem uma vantagem frente ao modelo de átomo isolado, ao levar em consideração a transferência de

carga entre átomos; ele não possibilita descrever distribuições não esféricas da densidade eletrônica dos átomos.

Logo, para realizar um estudo completo das interações entre átomos numa molécula é preciso descrever uma distribuição não esférica para a densidade da camada de valência, pelo que é acrescentado mais um termo na equação 21 com a qual é possível o estudo de deformações através do formalismo de deformação em multipolos.

3.3. Formalismo Deformação da Densidade em Multipolo

O pressuposto de que a densidade eletrônica é bem definida esfericamente para um átomo isolado é a base da análise estrutural mediante a técnica de difração de raios X. O Modelo do Átomo Isolado (*IAM*) é uma boa aproximação para átomos pesados para os quais a contribuição dos elétrons de valência é baixa com relação à densidade eletrônica total do átomo, nesses casos, a contribuição principalmente dos elétrons próximos do núcleo (Bader, 1994). No caso extremo, a densidade eletrônica para o átomo de hidrogênio é altamente afetada ao formar uma ligação química, mas esse efeito é percebido para todos os átomos e resulta na deformação da densidade eletrônica envolvendo a camada de valência.

A densidade eletrônica total para um átomo pode ser separada como a soma da contribuição dos elétrons no caroço e os elétrons de valência (equação 21). Na figura 8, se mostra um diagrama típico de distribuição das contribuições relativas,

dos fatores de espalhamento atômico do caroço e dos elétrons de valência; ao fator de estrutura total.

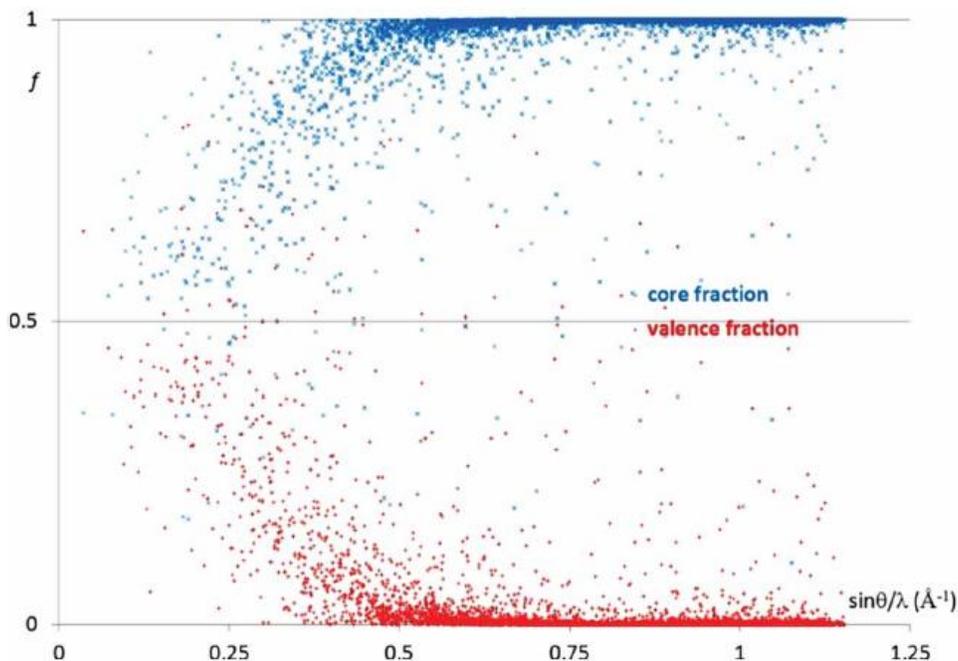


Figura 8. Distribuição das contribuições relativas, dos fatores de espalhamento atômico do caroço (Azul) e dos elétrons de valência (Vermelho); ao fator de estrutura total. (Macchi, 2013)

Como é possível inferir do gráfico, precisam-se de cristais de alto poder de difração para obter dados que permitam realizar estudos de deformação de densidade, uma vez que os elétrons internos espalham em ângulos maiores, para os quais os fatores de espalhamento atômicos diminuem significativamente. Após uma coleta adequada é possível descrever o modelo de deformação de multipolos, mediante a diferença entre os fatores de estrutura observados e os fatores de estrutura calculados do Modelo do Átomo Isolado (IAM) obtendo importantes informações sobre a densidade de deformação, devido as interações químicas entre

os átomos que constituem o cristal. Com essas considerações temos que a densidade eletrônica total pode ser descrita, mediante:

$$\rho_{at}(r) = P_c \rho_{core}(r) + P_v k^3 \rho_{valência}(kr) + \Delta\rho_{at}(r) \quad (23)$$

onde, $\Delta\rho_{at}(r)$ é a densidade de deformação e é definida como:

$$\Delta\rho_{at}(r) = \sum_{l=0}^{l_{max}} k'^3 R_l(k'r) \sum_{m=0}^l P_{lm\pm} d_{lm\pm}(\theta, \varphi) \quad (24)$$

$$\rho_{at}(r) = P_c \rho_{core}(r) + P_v k^3 \rho_{valência}(kr) + \sum_{l=0}^{l_{max}} k'^3 R_l(k'r) \sum_{m=0}^l P_{lm\pm} d_{lm\pm}(\theta, \varphi) \quad (25)$$

Na equação 25 os dois primeiros termos têm só componentes radiais, e descrevem as densidades eletrônicas para átomos esféricos (Coppens, 1997). Informações da densidade de deformação se encontram implícitas no terceiro termo. Assim, a função de densidade eletrônica se expressa em termos de três coordenadas polares r , θ e φ . No formalismo de deformação as funções angulares, $d_{lm\pm}(\theta, \varphi)$, são as funções reais dos *esféricos harmônicos* $y_{lm\pm}(\theta, \varphi)$, mas com uma normalização adequada para a função densidade eletrônica, essas funções são bem conhecidas e descrevem as dependências angulares dos orbitais hidrogenoides s , p , d , f , etc.

3.4. Refinamento de Deformação da Densidade em Multipolo

Da mesma maneira que no modelo de átomo isolado (IAM), os parâmetros da equação 25 são refinados pelo método dos mínimos quadrados. Assim, os coeficientes do terceiro termo da equação são também ajustados. $R_l(k'r)$ é uma função de Slater adequadamente normalizada para a densidade eletrônica e k' é o parâmetro de contração/expansão utilizado no formalismo.

$$R_l(k'r) = k'^3 \frac{\zeta_i^{n_l+3}}{(n_l + 2)!} (k'r)^{n_l} e^{(-k' \cdot \zeta_i r)} \quad (26)$$

Os parâmetros $P_{lm\pm}$ estão relacionados com a distribuição populacional e $d_{lm\pm}(\theta, \varphi)$ com a forma da deformação diretamente relacionada com o oscilador harmônico, com a normalização adequada:

$$\begin{aligned} d_{lm+}(\theta, \varphi) &= N_{nl} P_l^m(\cos \theta) \cos(m\varphi) \\ d_{lm-}(\theta, \varphi) &= N_{nl} P_l^m(\cos \theta) \sin(m\varphi) \end{aligned} \quad (27)$$

Na função 27 N_{nl} são constante de normalização (Paturle & Coppens, 1988) e $P_l^m(\cos \theta)$ são as funções associadas de Legendre (Coppens, 1997). Assim são definidos todos os parâmetros que são ajustados pelo método de mínimos quadrados.

3.4.1. Metodologia para Análises de Deformação da Densidade em Multipolo

A coleta de dados para estudos de densidade eletrônica mediante difração de raios X, requer um cristal de boa qualidade com alto poder de difração. Para obter dados que permitam o estudo de deformação, se precisam de reflexões a $\frac{\sin \theta}{\lambda} > 0.7$ Å⁻¹. Reflexões obtidas a baixo ângulo contem informação das contribuições da camada de valência (figura 8). Após a coleta dos dados e determinação do modelo estrutural, se inicia o refinamento estrutural mediante o método convencional (*IAM*) para otimizar as posições atômicas e parâmetros térmicos. Essa otimização é feita com as reflexões (*hkl*) medidas a alto ângulo, $\frac{\sin \theta}{\lambda} > 0.7$, com as quais se obtêm maiores informações dos elétrons do caroço. Isso assegura maior precisão nas determinações das posições e parâmetros térmicos. Posteriormente, utilizando o programa XD2006 (Volkov *et al.*, 2006) e os dados totais coletados se inicia a determinação dos parâmetros de contração/expansão (*k*, *k*) os quais podem ser determinados mediante o refinamento de deformação ou usar os dados teóricos já estabelecidos (Volkov *et al.*, 2001), o qual vai depender da qualidade dos dados coletados. O esquema seguinte mostra o processo geral de refinamento estrutural usado no formalismo de deformação de densidade em multipolos:

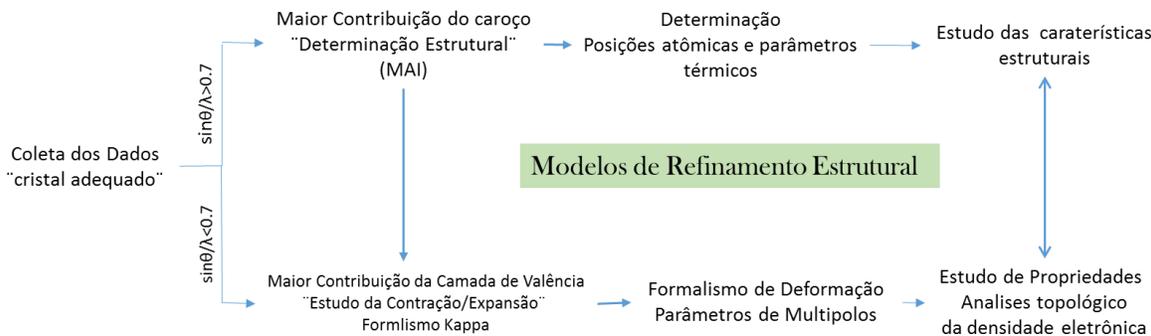


Figura 9. Processos de refinamento estrutural "Modelos de refinamento"

Tabela 2. Parâmetros refinados durante os estudos de deformação ((Macchi, 2013)

Parâmetro/Função	Observação
Fator de Escala K	É normalmente refinado (está altamente relacionado com o número total de elétrons), a menos que seja restrito (restrição de eletroneutralidade). Como alternativa, pode ser calculado com os dados a alto ângulo com refinamento MAI, para depois manter fixas as posições e refinar os monopólos com os dados total sem restrição. A primeira opção é mais comum mas poderia gerar alguns problemas.
Posições Atômicas x,y,z	Normalmente refinadas junto com os parâmetros de multipolo. Menos para os H. As posições para os H geralmente são fixadas por métodos externos como cálculos teóricos, difração de nêutrons, media da posição baseada em espécies similares...
Parâmetros de deslocamento $U_{iso}, U_{ij}, U_{ijk}, U_{ijkl}$	O Tensor U_{ij} é normalmente refinado separadamente para H (são tomadas considerações similares como para as posições). O tratamento do deslocamento térmico é possível pela aproximação dos Harmônicos (U_{ijk}, U_{ijkl}), mas se precisa de alta resolução nas medidas de difração.
População da camada eletrônica internas P_c	Difícil de Refinar, mas tecnicamente é possível quando dados de difração de qualidade são disponíveis.
População esférica de Valência P_v	O refinamento destes parâmetros melhora muito o modelo
Deformação da população de Valência P_{1m}	Esse parâmetro define a forma da deformação da densidade em volta de cada átomo. Um modelo padrão implica o refinamento até o nível dos hexadecapolos para os elementos mais pesados, em particular metais do bloco d; Octapolos para os demais átomos e dipolo para o H.
Escala Radial da densidade de valência esférica k	Esse é o parâmetro que dá uma estimativa da contração/expansão da camada de valência. Em princípio é um parâmetro atômico, mas frequentemente é refinado coletivamente para átomos equivalentes.
Escala Radial da densidade de deformação de valência k'	Em princípio é um fator de escala diferente para cada multipolo radial, porem é muito difícil obter convergência. Mais frequentemente, um único k' para todos os multipolos é refinado (também átomos equivalentes são agrupados)
Coefficiente de extinção ϵ_{ij}	A possível existência do fenômeno de extinção deve ser avaliada através de parâmetros obtidos no modelo de refinamento. Após do teste, caso a extinção seja nula, esse parâmetro pode ser desconsiderado.
$R(r)$	A função de densidade radial para a densidade eletrônica de deformação. No refinamento de multipolo convencional essas são funções orbitais tipo Slater (STO), representando a única e melhor função para um orbital.

3.5. Superfícies de Hirshfeld

A análise de interações entre fragmentos moleculares em um cristal e sua vizinhança pode ser realizada pela superfície de Hirshfeld, a representação gráfica está baseada na partição da densidade eletrônica “*Stockholder partitioning*” (Hirshfeld, 1977, Spackman & Byrom, 1997, Spackman & Jayatilaka, 2009). No modelo é definida a função de peso para cada átomo que constitui a molécula, $W_a(r)$:

$$w_a(r) = \frac{\rho_a^{at}(r)}{\sum_{i \in molecule} \rho_i^{at}(r)} \quad (28)$$

Onde, ρ_i^{at} é a densidade eletrônica de cada átomo i . Assim, a densidade eletrônica do átomo a em um ponto r é, $\rho_a^{at}(r) = w_a(r)\rho^{mol}(r)$ onde ρ^{mol} é a densidade eletrônica da molécula. Similarmente, é definida uma função peso para cada molécula constituinte do cristal.

$$w_A(r) = \frac{\sum_{i \in molecule} \rho_i^{at}(r)}{\sum_{i \in crystal} \rho_i^{at}(r)} \quad (29)$$

As funções peso são definidas no intervalo $0 < w_A, w_a < 1$. A análise dessa função possibilita obter informações das interações entre vizinhos em um cristal. Pontos em que a função peso $w_A(r) \leq 0.5$ definem as regiões onde a contribuição da

molécula **A** para a densidade eletrônica excede a contribuição das moléculas vizinhas. Isso resulta em distâncias menores do que os raios de van der Waals, com o qual são esperadas interações entre os átomos mais próximos das superfícies. Graficamente esses pontos na superfície de Hirshfeld são identificados por variações na coloração, sendo as distâncias curtas ($w_A(r) \leq 0.5$) de coloração vermelha (Spackman & Jayatilaka, 2009).

4. Análises da Densidade Eletrônica

4.1. Análises topológica

O modelo de deformação possibilita obter informações precisas da distribuição da densidade eletrônica para compostos cristalinos. A densidade eletrônica, $\rho(\mathbf{r})$, é uma quantidade física que tem um valor definido para cada ponto no espaço, sendo uma grandeza escalar definido nas três dimensões. As propriedades topológicas desses campos escalares ($\rho(\mathbf{r})$) estão convenientemente resumidas em termos do número e tipo de pontos críticos (Bader, 1994). A ideia principal de Bader e Beddall (Bader & Beddall, 1972) é a possibilidade de partição da densidade eletrônica dentro do domínio atômico; o domínio atômico é definido como a região do espaço na qual todos os elétrons estão vinculados ao núcleo. Os pontos onde a primeira derivada da densidade eletrônica é nula podem ser pontos de máximo, de mínimo ou ponto de sela dessa densidade eletrônica. Assim, propriedades topológicas importantes da densidade eletrônica são o gradiente e o Laplaciano dessa densidade eletrônica (Macchi, 2013), definidos por:

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) = \frac{\partial\rho(\mathbf{r})}{\partial x}\mathbf{i} + \frac{\partial\rho(\mathbf{r})}{\partial y}\mathbf{j} + \frac{\partial\rho(\mathbf{r})}{\partial z}\mathbf{k} \quad (30)$$

$$\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial z^2}$$

Em que, $\nabla\rho(\mathbf{r})$ e $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ são o gradiente e o Laplaciano da densidade eletrônica, respetivamente. Analisando essas duas funções, quando o gradiente da densidade é zero ($\nabla\rho(\mathbf{r}) = 0$) se tem um ponto crítico correspondente as posições nucleares, com essa condição o Laplaciano ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$) define a forma da curvatura da função $\rho(\mathbf{r})$.

Com as considerações anteriores e limitando a análise à teoria Quântica de Átomos em Moléculas, é possível destacar alguns pontos importantes (Macchi, 2013):

Atração Nuclear, um ponto estacionário da densidade eletrônica corresponde a uma posição nuclear.

A *Superfície Interatômica*, é a região onde: $\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0$, $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ é um vetor normal à superfície. Uma superfície interatômica separa cada domínio atômico dos outros e define volume do átomo.

O *Caminho da Ligação*, dois domínios atômicos compartilham uma superfície interatômica que está necessariamente conectada por uma linha de máxima densidade eletrônica que atravessa a superfície Interatômica no ponto crítico da ligação.

Os *Pontos Críticos*, as regras topológicas implicam que os pontos de sela, máximos e mínimos estão presentes na distribuição de densidade eletrônica. Todos

esses pontos estão caracterizados por três curvas independentes, representadas como λ_1 , λ_2 e λ_3 em que $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$, tendo uma relação direta com o Laplaciano equação 30.

$$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (31)$$

Assim, os pontos críticos (ω, σ) , onde ω , é o número de curvaturas não nulas da equação 31 ($\omega=3$) e σ , é a soma algébrica dos sinais das curvaturas. Resultando em quatro tipos de pontos críticos (Bader, 1994):

(3,-3) todas as curvaturas são negativas; $\rho(\mathbf{r})$ tem um máximo local nesse ponto.

(3,-1) duas curvaturas negativas e uma positiva; o ponto é máxima no plano definido pelas curvaturas positivas, e mínimo na direção λ_3 ; o ponto definido na direção λ_3 é um ponto de sela encontrado entre os pares de núcleos ligados e é chamado de *Ponto Crítico de Ligação*.

(3,+1) duas curvaturas positivas e uma negativa; é mínimo no plano definido por λ_2 e λ_3 e é máximo na direção λ_1 ; é encontrado no centro dos anéis formado por átomos ligados e é chamado de *Ponto Crítico de Anel*.

(3,+3) todas as curvas são positivas; $\rho(\mathbf{r})$ tem um mínimo local nesse ponto.

4.2. A Ligação Química. "Ponto Crítico de Ligação"

Os pontos críticos da distribuição eletrônica fornecem a origem e/ou término das trajetórias dos gradientes de densidade, eles passam a ser fundamentais no estudo da topologia da densidade eletrônica, e a partir dos mapas de densidade podem ser estudadas as propriedades que exibem.

O ponto crítico definido para uma dimensão tem duas possibilidades, a primeira, se a curvatura é negativa (1,-1) a densidade eletrônica $\rho(r)$ é máxima em r e as trajetórias terminam nesse ponto, e na segunda possibilidade, a curvatura é positiva (1,+1) com a qual a densidade eletrônica $\rho(r)$ é mínima em r e as trajetórias se originam nesse ponto. Para duas dimensões, se ambas curvaturas são negativas, $\rho(r)$ é máximo no ponto crítico e todas as trajetórias terminam no ponto crítico (2,-2). Similarmente, se as curvaturas são positivas $\rho(r)$ é mínima e todas as trajetórias $\Delta\rho(r)$ tem origem no ponto crítico para (2,+2). Um ponto interessante é obtido quando as curvaturas são de sinal oposto, e a densidade eletrônica $\rho(r)$ tem forma de sela (2,0). Em três dimensões, são obtidas as situações antes descritas for (3,-3), (3,-1), (3,+1) e (3,+3); na figura 10 se mostram as trajetórias para vários pontos críticos (Bader, 1994).

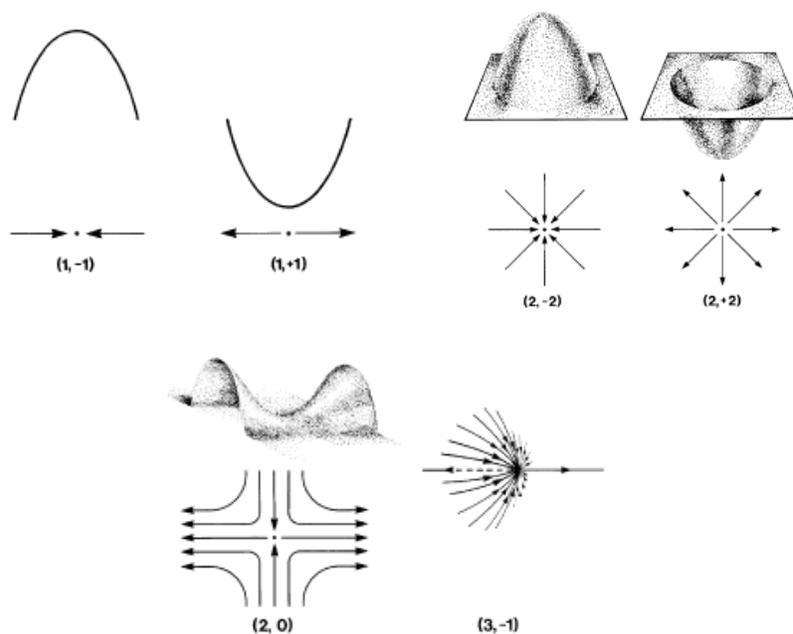


Figura 10. Representação (nas três dimensões) de alguns tipos de pontos críticos, Onde as setas representas as trajetórias de $\Delta\rho(r)$ (Bader, 1994).

4.2.1. Classificação das Ligações Químicas e a análise topológica da densidade eletrônica

O ponto crítico (3.-1), descreve a densidade eletrônica ao largo da trajetória da ligação química. A principal curvatura ao largo do caminho da ligação, λ_3 , é positiva. Por outro lado, as curvaturas λ_1 e λ_2 são negativas. Assim, nas curvaturas λ_1 e λ_2 a densidade eletrônica é concentrada nos pontos críticos e empobrecida na trajetória da ligação química.

A avaliação da densidade eletrônica no ponto crítico, ρ_{cp} , os valores e simetrias das curvaturas fornecem informação para a classificação da ligação química. Diferentes parâmetros são usados para essa classificação:

Ordem da Ligação, ρ_{cp} incrementa com o número de pares eletrônicos que levam à formação de cada tipo de ligação a relação de ordem de ligação tem a forma:

$$n = e^{A(\rho_{cp}-B)} \quad (32)$$

Onde n é o ordem da ligação, e os coeficientes A e B são constantes específicas para cada tipo de ligação.

O Laplaciano, $\nabla^2\rho$, no ponto crítico, para ligações covalentes em moléculas diatômicas estudadas por Bader e Essén (Bader & Essen, 1984), λ_1 e λ_2 variam de -25 a 45 eA^{-5} , e para λ_3 é positivo no intervalo de 0-45 eA^{-5} . A soma das curvaturas, $\nabla^2\rho$, é uma invariável negativa, indicando que há concentração da densidade eletrônica nas regiões internucleares. A componente covalente do Laplaciano no ponto crítico de ligação é encontrada para valores de Laplaciano $\nabla^2\rho < 0$ com grandes magnitudes para ligações covalentes clássicas. Em contraste, para ligações iônicas, o Laplaciano $\nabla^2\rho > 0$, e pequeno. Na figura 11 se mostram os mapas do Laplaciano de diferentes moléculas diatômicas com características de ligação covalentes e iônicas.

A relação $|\lambda_1/\lambda_3$, é a relação entre a maior concentração de densidade no ponto crítico (3,-1) e a concentração da densidade paralela ao núcleo. A relação incrementa com a diminuição do comprimento de ligação e decresce com a ionização da ligação. Exemplos, Etileno (4.31), Benzeno (2.64) e etano (1.63).

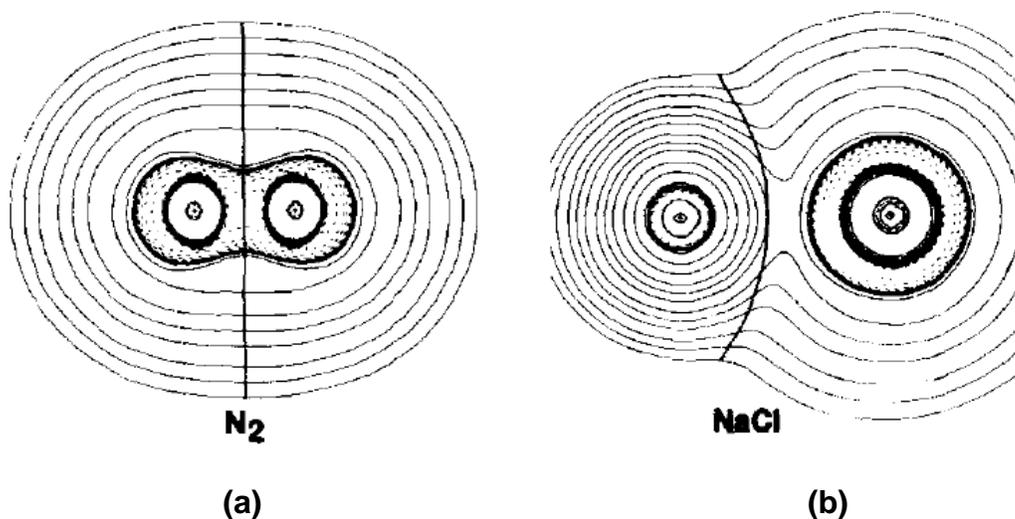


Figura 11. Mapas teóricos do Laplaciano da densidade eletrônica a) Ligação Covalente, b) Ligação Iônica (Bader, 1994).

A elipticidade, ε , da ligação, é definida por:

$$\varepsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1 \quad (33)$$

Como λ_1 representa a concentração da densidade perpendicular à trajetória da ligação, ε é maior que 0. A elipticidade das ligações C-C na série etano, benzeno e etileno incrementa 0; 0,23 e 0,45 (Bader & Essen, 1984).

Tabela 3. Ab-initio RHF (restricted Hartree-Fock) propriedades pontos críticos de ligação para ligações entre C, N e O para L-Alanina.

Ligação	Método	R	R _z	ρ_{cp} (eA ⁻³)	$\Delta^2\rho_{cp}$ (eA ⁻⁵)	λ_1	λ_2	λ_3	ε
C-O	Exp.	1,248	0,517	3,02	-39,0	-31,4	-26,4	18,8	0,19
	IAM	1,248	0,447	2,05	2,4	-10,8	-10,6	23,8	0,02
C-C	Exp.	1,535	0,779	1,76	-10,9	-13,5	-11,2	13,8	0,21
	IAM	1,533	0,767	0,12	1,3	-5,3	-5,1	11,7	0,04
C-N	Exp.	1,448	0,635	1,70	-11,0	-13,9	-10,7	13,6	0,30
	IAM	1,494	0,680	1,35	3,2	-6,7	-6,7	16,6	0,00

R: Cumprimento da ligação (Å); R_z: distância do primeiro átomo ao ponto crítico;
IAM: Modelo do átomo Independente

PARTE II
Experimental

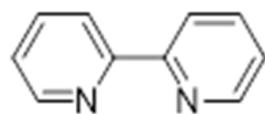
5. Metodologia Experimental

5.1. Sínteses

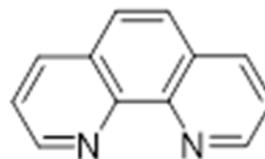
Uma solução de etanol (20-40 mL) contendo 0,4 mmol da sal do metal de transição de interesse ($M(OXO)_x$), 0,8mmol de ligante L (Bipiridina, Fenantrolina ou derivados destes ligantes) e 0,4mmol do contraio (Y), se necessário, foi preparada e deixada, com agitação constante, por duas horas, a 333K. As soluções resultantes após de resfriarem a temperatura ambiente (~298 K) foram filtradas e estocadas em temperatura ambiente para a cristalização por evaporação lenta de solvente. Após alguns dias observou-se a formação de monocristais de tamanhos e formas definidas, os quais foram caraterizados por difração de raios X. Na tabela 4 se mostram os sistemas estudados.

Tabela 4. Complexos Sintetizados

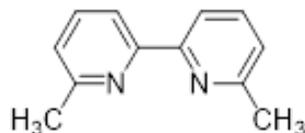
	Composto	Sal	Ligante L	Ligante	Contraion
				OXO	Y
I	$[Ni(2,2\text{'-Bipiridina})_2Ac]BF_4$	$Ni(Ac)_2 \cdot 4H_2O$	(2,2'-Bipiridina)	Acetato	BF_4^-
II	$[Ni(1, 10\text{-Fenantrolina})_2Ac]BF_4$	$Ni(Ac)_2 \cdot 4H_2O$	(1, 10-Fenantrolina)	Acetato	BF_4^-
III	$[Ni(6,6\text{'-dimetil-2,2'\text{-dipiridil})}_2Ac]BF_4$	$Ni(Ac)_2 \cdot 4H_2O$	(6,6'-dimetil-2,2'-dipiridil)	Acetato	BF_4^-
IV	$[Cu(3,4,7,8\text{-Tetrametil-1,10-Fenantrolina})_2Ac]BF_4$	$Cu(Ac)_2 \cdot H_2O$	(3,4,7,8-Tetrametil-1,10-Fenantrolina)	Acetato	BF_4^-
V	$[Cu(6,6\text{'-dimetilBipy})_2]BF_4$	$Cu(Ac)_2 \cdot H_2O$	(6,6'-DimetilBipiridina)	-	BF_4^-
VI	$[Cu(2,2\text{'-Bipiridina})_2NO_3]NO_3$	$Cu(NO_3)_2 \cdot H_2O$	(2, 2'-Bipiridina)	Nitrato	NO_3^-



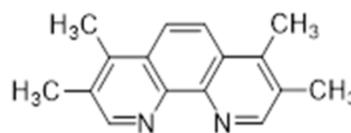
2, 2'-Bipiridina



1, 10-Fenantrolina



6,6'-Dimetil-2,2'-dipiridil



3,4,7,8-Tetrametil-1,10-Fenantrolina

Figura 12. Diagramas das estruturas dos Ligantes L utilizados nas Sínteses

5.2. Determinação de estruturas cristalinas

As medidas dos dados de difração foram realizadas em um difratômetro *Xcalibur Atlas Gemini Ultra* usando radiação *MoK α* ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). A coleta e redução dos dados foram realizados no programa CRYCALIS PRO (Agilent, 2014). A resolução e refinamento estrutural pelo *IAM* foi feito com o pacote SHELXTL2014 (Sheldrick, 2014) implementado por WINGX-2014 (Farrugia, 2012). Todos os átomos, diferentes do Hidrogênio foram refinados anisotropicamente. As estruturas moleculares foram obtidas usando os programas gráficos ORTEP-3 (Farrugia, 2012) e MERCURY (Macrae *et al.*, 2006). As características da coleta dos dados e refinamento estrutural se apresentam no apêndice A1.

Difratometro de pó. O difratograma de pó foi determinado com Cu (1.5406 \AA), 40 kV, 30 mA em uma faixa de 5.00 a 51.18 graus com avanço de 0.02 graus cada 5,3 segundos, no difratometro Siemens-D5000.

Espetroscopia Ultravioleta. Para ambos complexos foram determinados os espectros UV-vis em acetonitrila no espectrômetro Varian Cary 100.

5.3. Refinamento de Deformação do Complexo (VI) [Cu(2,2'-Bipiridina)₂NO₃]₂NO₃

Os cristais do composto VI apresentam excelente qualidade, um monocristal desse sistema foi escolhido para o estudo de deformação da densidade eletrônica.

Um total de 108763 reflexões foram coletadas a 110K com redundância média de 10,4186, foram usados dois tempos de coleta, para considerar o decaimento das intensidades das reflexões espalhadas com a diminuição do ângulo. As dimensões da célula unitária foram determinadas através do refinamento de 30643 entre $2,4^\circ < \theta < 45,4^\circ$. O número de reflexões independentes fornecidas foi de 16999 com uma resolução de $\sin(\theta_{m\acute{a}x})/\lambda = 1.005 \text{ \AA}^{-1}$ correspondente a $d=0,4975 \text{ \AA}$.

5.3.1. Metodologia para o refinamento de deformação

As posições atômicas e parâmetros térmicos iniciais foram determinados usando o refinamento convencional para 58985 reflexões com $0,7 < \sin(\theta_{m\acute{a}x})/\lambda < 1,005 \text{ \AA}^{-1}$. O refinamento de deformação usou o formalismo de Hansen-Coppens (Coppens, 1997), implementado no programa XD2006 (Volkov *et al.* 2006). Os parâmetros refinados são apresentados na página 23, tabela 2. As funções foram otimizadas usando o método de mínimos quadrados da função $F^2(\sum w(|F_{obs}| - K|F_{calc}|)^2)$, em que w é o peso estatístico para cada reflexão e K é o fator de escala. Apenas reflexões positivas e com $F > 3\sigma(F)$ foram usadas no refinamento de deformação. Funções de multipolo até $l_{m\acute{a}x}=4$ (para o cobre), $l_{m\acute{a}x}=3$ (para N, C e O)

e $l_{m\acute{a}x}=1$ (para H) definindo simetria cil\u00edndrica, foram usados no refinamento de deformação.

Diferentes simetrias pontuais foram testadas para os diversos \u00e1tomos do cristal. Os par\u00e2metros de expans\u00e3o/compress\u00e3o k foram refinados. Os par\u00e2metros K' foram fixados (Volkov *et al.*, 2001) ou refinados, para testes dos modelos. Os diferentes modelos testados se observam na tabela 5.

Tabela 5. Modelos de refinamento testados pelo formalismo de deformação em multipolos

Modelo	Refinamento da posi\u00e7\u00e3o dos hidrog\u00eanios	Refinamento k'
A	N\u00e3o	N\u00e3o
B	N\u00e3o	Sim
C	Sim	N\u00e3o
D	Sim	Sim

As dist\u00e2ncias C-H foram fixadas de acordo com as medias te\u00f3ricas para este tipo de liga\u00e7\u00e3o (Allen *et al.*, 1987, Orpen *et al.*, 1989). Ap\u00f3s diferentes testes de simetria local e refinamento das condi\u00e7\u00f5es, os modelos que melhor descrevem o sistema foram o A e o B, para os quais se obtiver\u00e3o os seguintes valores de fatores de expans\u00e3o/compress\u00e3o, mostrados na tabela 6.

Tabela 6. Fatores de expans\u00e3o/compress\u00e3o para os modelos A e B

\u00c1tomo	Modelo A		Modelo B	
	K	k'	K	K'
Cu	0,923009	0,972144	0,960871	0,830173
O	0,946882	1,130000	0,966869	0,549179
N _{1,2,3,4}	0,947374	0,910000	0,966869	0,549179
N _{5,6}	0,972817	0,760000	0,906495	0,736818
C	0,929457	0,880000	0,914751	0,859954
H	1,200000	1,200000	1,200000	1,200000

No modelo B, no qual se propõe o refinamento do k' são observadas grandes variações nos valores dos parâmetros k e k' , frente aos valores iniciais tomados. Assim, o modelo A, escolhido, apresenta menores variações de k e k' .

5.4. Análise topológica

Para a análise topológica foi feita usando o módulo *XDPROP* e *TOPXD* implementado no pacote *XD2015*. A precisão da integração é medida em termos do Lagrangiano $L(\Omega)$ integrado (Bader & Beddall, 1972):

$$L(\Omega) = -\frac{1}{4} \int_{\Omega} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) d\Omega \quad (34)$$

A integração é considerada aceitável quando $L(\Omega)$ tem ordem de grandeza maior que 10^{-3} *u.a.* sendo Ω o subsistema no qual se define a densidade do átomo avaliado (Abramov *et al.*, 2000). Esse foi o critério de convergência utilizado nos cálculos das propriedades topológicas, tabela 13A.

PARTE III

Resultados

6. Resultados

6.1. Estudo Estrutural dos complexos (I) $[\text{Ni}(2, 2'\text{-Bipiridina})_2\text{Ac}]\text{BF}_4$ e (II) $[\text{Ni}(1, 10\text{-Fenantrolina})_2\text{Ac}]\text{BF}_4$

O composto I, é isoestrutural com $[\text{Ni}(2, 2'\text{-Bipiridina})_2\text{Ac}]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Holz *et al.*, 1996), cristaliza no grupo espacial $P2/c$ contendo duas moléculas na célula unitária, enquanto o composto II cristaliza no grupo espacial $P2_1/c$ contendo quatro moléculas na célula unitária.

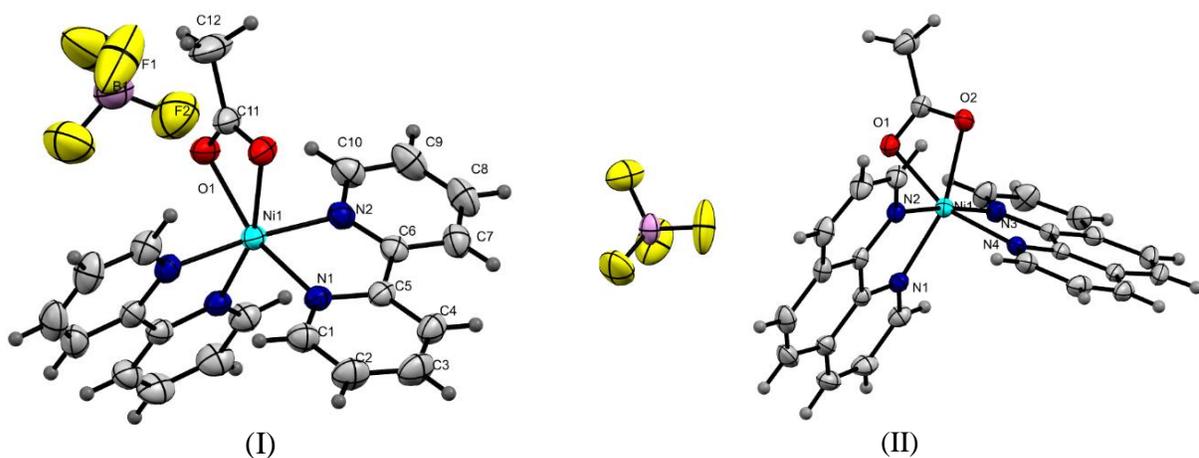


Figura 13. Unidade Assimétrica de I (mostrada com os átomos nomeados) e II (todos os átomos correspondem à unidade assimétrica)

No composto I o Ni^{2+} e o grupo acetato se encontram na posição cristalográfica especial $(0.500, y, 0.750)$, posição determinada pelo eixo de rotação de ordem 2, intrínseco do grupo espacial no qual se descreve o complexo. A presença do eixo 2 obriga que as ligações Ni-O sejam iguais (tabela 7).

Tabela 7. Parâmetros Geométricos (Å) dos complexos I e II.

(I)		(II)	
Ni1—N2	2,058(2)	Ni1—N2	2,0602 (17)
Ni1—N2 ⁱ	2,058 (2)	Ni1—N1	2,0662 (16)
Ni1—N1 ⁱ	2,070 (2)	Ni1—N4	2,0691 (15)
Ni1—N1	2,070 (2)	Ni1—N3	2,0693 (17)
Ni1—O1 ⁱ	2,1102 (19)	Ni1—O1	2,0971 (14)
Ni1—O1	2,1102 (18)	Ni1—O2	2,1033 (14)
(i) -x+1, y, -z+3/2			

Em contrapartida, o composto II, apresenta o metal Ni²⁺ e o grupo acetato em posições cristalográficas gerais. As duas distâncias Ni-O são equivalentes, da mesma maneira que os comprimentos nas ligações Ni-N.

As distorções da geometria octaédrica (número de coordenação 6) são evidentes, com a maior diferença no ângulo O1ⁱ-Ni-O1 de 62,44 (5)° e O1-Ni-O2 de 62,62 (5)° para I e II, respectivamente. Esta distorção é consequência da formação do anel de quatro membros entre o Ni²⁺ e o ligante acetato, presente em ambos complexos.

Tabela 8. Ângulos (°) entre os átomos da esfera de coordenação

(I)		(II)	
N2—Ni1—N2 ⁱ	174,40 (12)	N2—Ni1—N1	80,45 (6)
N2—Ni1—N1 ⁱ	96,84 (8)	N2—Ni1—N4	94,66 (6)
N2 ⁱ —Ni1—N1 ⁱ	79,54 (8)	N1—Ni1—N4	97,22 (6)
N2—Ni1—N1	79,54 (8)	N2—Ni1—N3	173,81 (6)
N2 ⁱ —Ni1—N1	96,83 (8)	N1—Ni1—N3	96,19 (7)
N1 ⁱ —Ni1—N1	100,34 (11)	N4—Ni1—N3	80,56 (6)
N2—Ni1—O1 ⁱ	90,63 (8)	N2—Ni1—O1	92,05 (6)
N2 ⁱ —Ni1—O1 ⁱ	94,15 (9)	N1—Ni1—O1	161,79 (6)
N1 ⁱ —Ni1—O1 ⁱ	160,43 (8)	N4—Ni1—O1	99,92 (6)
N1—Ni1—O1 ⁱ	98,80 (7)	N3—Ni1—O1	92,63 (6)
N2—Ni1—O1	94,15 (9)	N2—Ni1—O2	93,84 (6)
N2 ⁱ —Ni1—O1	90,63 (8)	N1—Ni1—O2	101,10 (6)
N1 ⁱ —Ni1—O1	98,79 (7)	N4—Ni1—O2	160,85 (6)
N1—Ni1—O1	160,43 (8)	N3—Ni1—O2	91,90 (6)
O1 ⁱ —Ni1—O1	62,52 (10)	O1—Ni1—O2	62,62 (5)
(i) -x+1, y, -z+3/2			

Os complexos de níquel são estabilizados por ligações de hidrogênio não convencionais (Gu *et al.*, 1999) do tipo C-H...O e C-H...F (figura 14I e 14II). Adicionalmente, acoplamento entre os anéis dos ligantes Bipiridina, para o composto **I**, e fenantrolina, para o composto **II**, são observados.

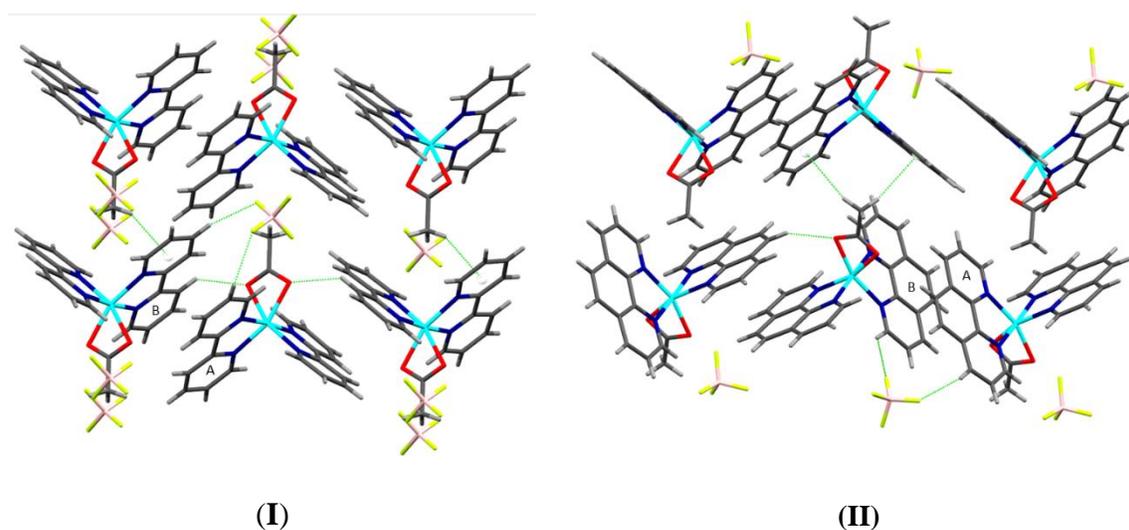


Figura 14. Empacotamento Cristalino e interações intermoleculares presentes nos complexos **I** e **II**

No composto **I**, a distância entre o centroide A (anel N1, C1/C5) e o centroide B (N2, C6/C10) é 3,778 Å. No composto **II**, a distância entre o centroide A (anel N1, C1/C4, C12) e o centroide B (C4/C7, C11/C12) é 3,544 Å. O que mostra que se tem uma interação maior do tipo acoplamento entre anéis no complexo **II**.

Outra importante interação foi determinada (Figura 15): C-H... π onde os átomos de hidrogênios do grupo acetato interagem com a nuvem eletrônica π dos anéis aromáticos do ligante Bipiridina (composto **I**) ou Fenantrolina (composto **II**). As distâncias H... π e ângulos C-H... π obtidas para esta interação foram de 2,678 Å

(149,28°) para o composto **I**. Para o composto **II** os valores obtidos foram 2,986 Å (159,19°) e 2,820 Å (162,22°). Estudos anteriores estabelecem a existência de interações C-H... π (Aryl) com distâncias C... π [3,554(7) Å], H... π [2,56 Å] e 159° (Csoregh *et al.*, 2003).

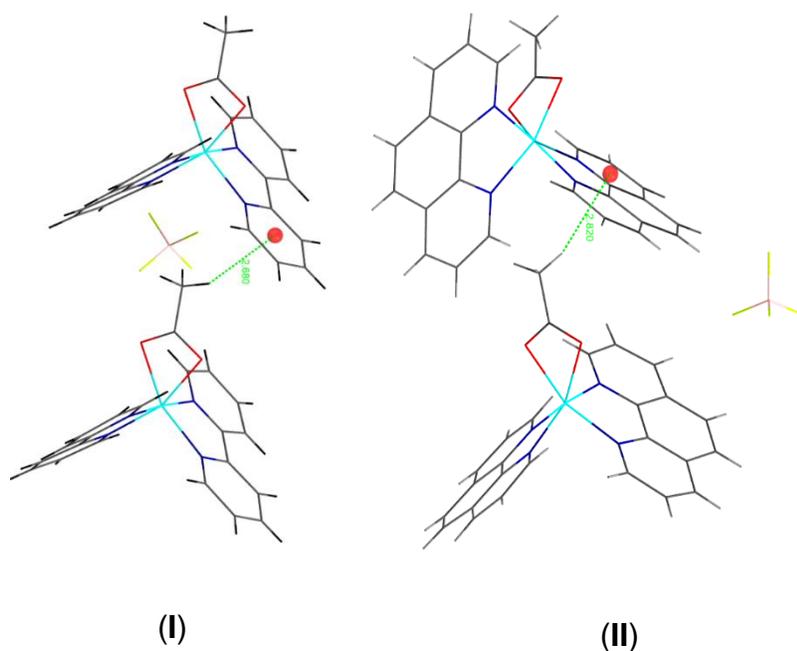


Figura 15. Interações C-H... π presentes em **I** e **II**

Tabela 9. Distâncias e ângulos (Å, °) das ligações de Hidrogênio dos complexos **I** e **II**.

(I)				(II)			
D-H...A	H...A	D...A	D-H...A	D-H...A	H...A	D...A	D-H...A
C9-H9...F2	2,63	3,359 (5)	136	C10-H10...F4 ⁱ	2,61	3,265 (3)	128
C7-H7...O1 ⁱ	2,40	3,142 (3)	136	C18-H18...O1 ⁱⁱ	2,38	3,232 (2)	153
C3-H3...F1 ⁱⁱ	2,43	3,343 (4)	169	C8-H8...F2	2,36	3,155 (3)	143
(i) x, -y+1, z+1/2; (ii) x-1, y, z; (iii) -x+2, -y+1, -z+2				(i) -x+1, -y+2, -z+1; (ii) x, -y+3/2, z-1/2			

Os parâmetros geométricos obtidos para os complexos **I** e **II** mostram similaridade na coordenação dos ligantes (Bipiridina e Fenantrolina) com o metal de transição (tabelas 7 e 8), possibilitando inferir proximidade entre as forças dos

ligantes. Essa suposição é corroborada com os resultados da espectroscopia ultravioleta, para as quais foram obtidos máximos de absorção em 560 e 563 nm para **I** e **II**, respectivamente. Adicionalmente, foi obtido o difratograma de pó do filtrado de ambos os complexos. Os difratogramas obtidos experimentalmente foram comparados com o difratograma obtido a partir dos dados de difração de monocristal. Como se pode observar na figura 16, os difratogramas são similares, confirmando a pureza e homogeneidade das amostras de pó.

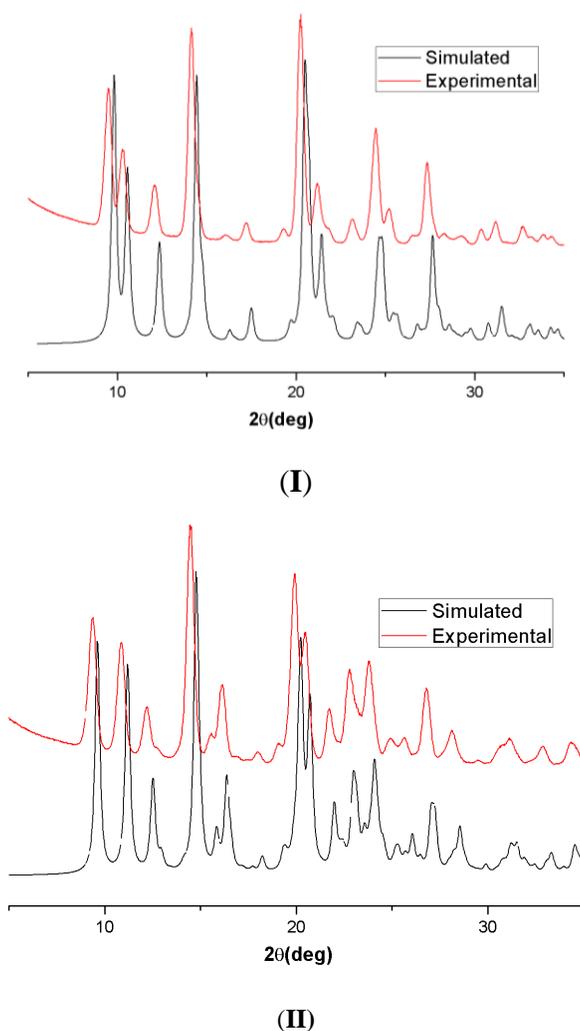


Figura 16. Difratogramas de pó para os complexos **I** e **II**

As interações intermoleculares também foram estudadas usando as superfícies de Hirshfeld. Vários tipos de interações estão presentes entre as moléculas dos complexos, figura 17.

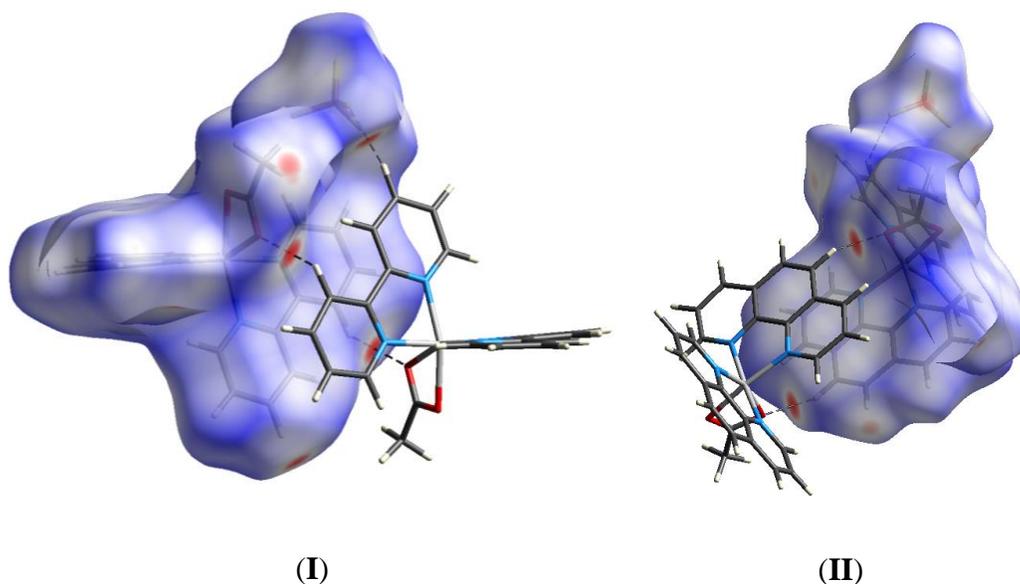


Figura 17. Superfícies de Hirshfeld para os complexos I e II.

As figuras 18 e 19 mostram as relações das superfícies de Hirshfeld e suas respectivas impressões digitais. As figuras 18b,c e 19b,c mostram interações de tipo C-H...O e C-H...F, confirmando os resultados obtidos no estudo estrutural de ambos complexos. As interações C-H... π , que foram determinadas na análise estrutural, também são identificadas mediante o estudo das superfícies de Hirshfeld. Essas interações são mais intensas no composto I (figura 18e) C-H... π d[2,678 Å] que no composto II d[2,986 Å e 2,820 Å] refletindo na coloração vermelha mais intensa na superfície de Hirshfeld de I.

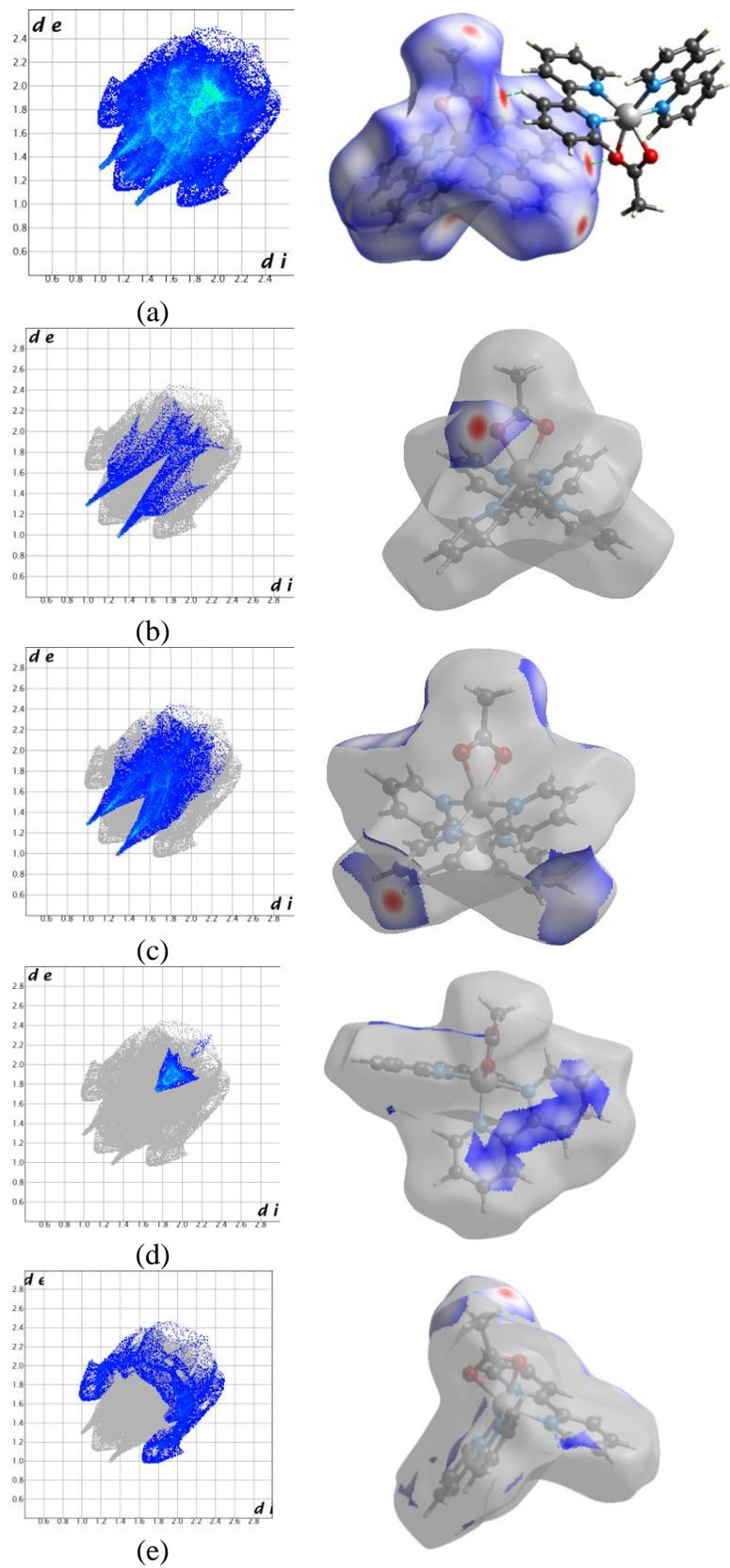


Figura 18. Impressões digitais das superfícies de Hirshfeld em I. Contribuições átomos externos (de) e internos (di) à superfície a) todos os átomos, b) O-H, c) F-H, d) C-C e e) C-H... π

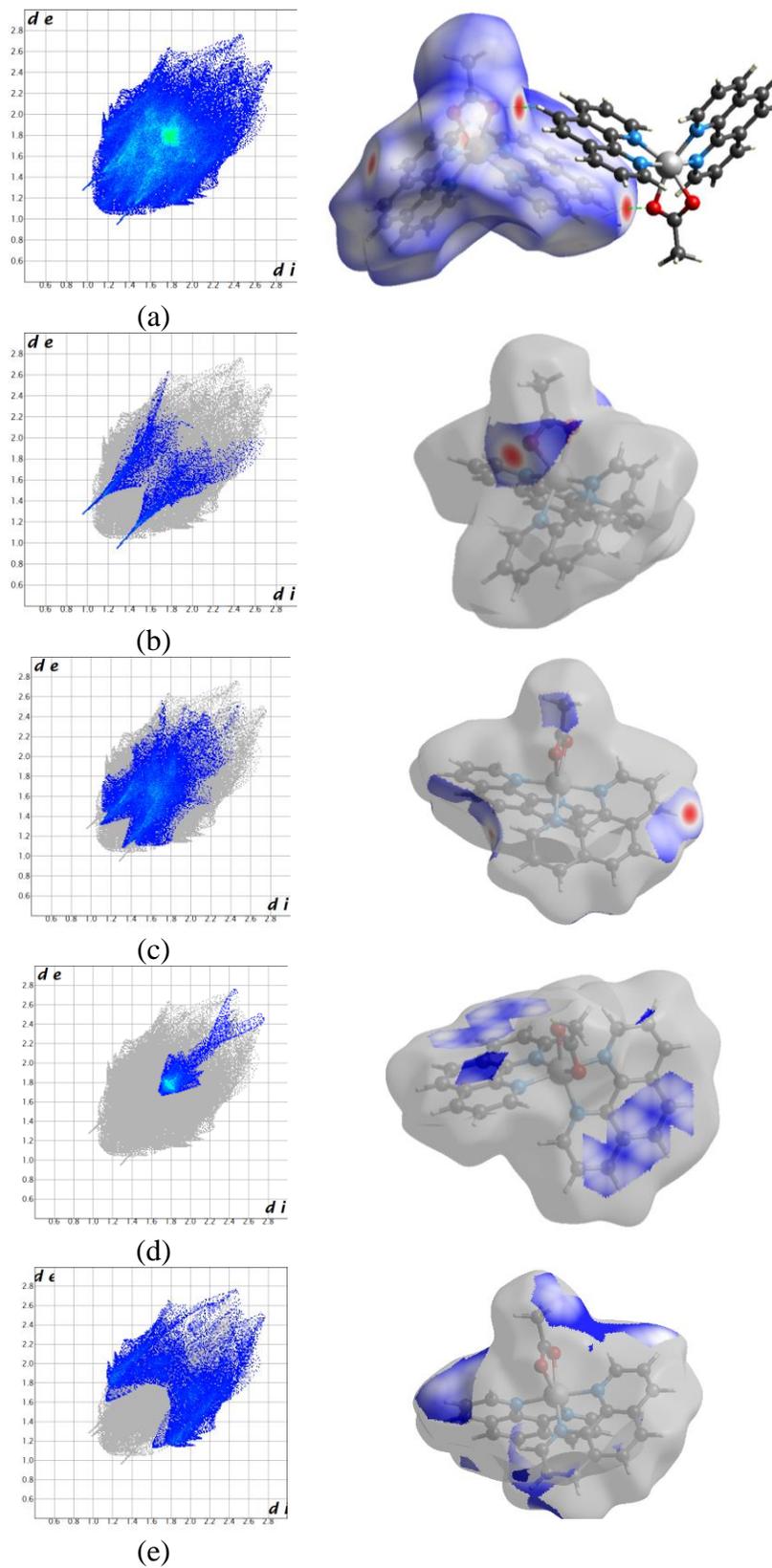


Figura 19. Impressões digitais das superfícies de Hirshfeld em II. Contribuições átomos externos (de) e internos (di) à superfície a) todos os átomos, b) O-H, c) F-H, d) C-C e e) C-H... π

6.2. Estudo Estrutural do Complexo (III) $[\text{Ni}(6,6'\text{-Dimetil-2,2'\text{-dipiridil)}_2\text{Ac}]\text{BF}_4$

Resultados similares aos obtidos para os compostos **I** e **II** foram obtidos para o composto **III**. O complexo cristaliza no grupo espacial $P2_1/n$. O complexo apresenta geometria octaédrica distorcida, com quatro ligações Ni-N e duas ligações Ni-O, com distâncias próximas entre elas, da mesma forma que em **I** e **II**.

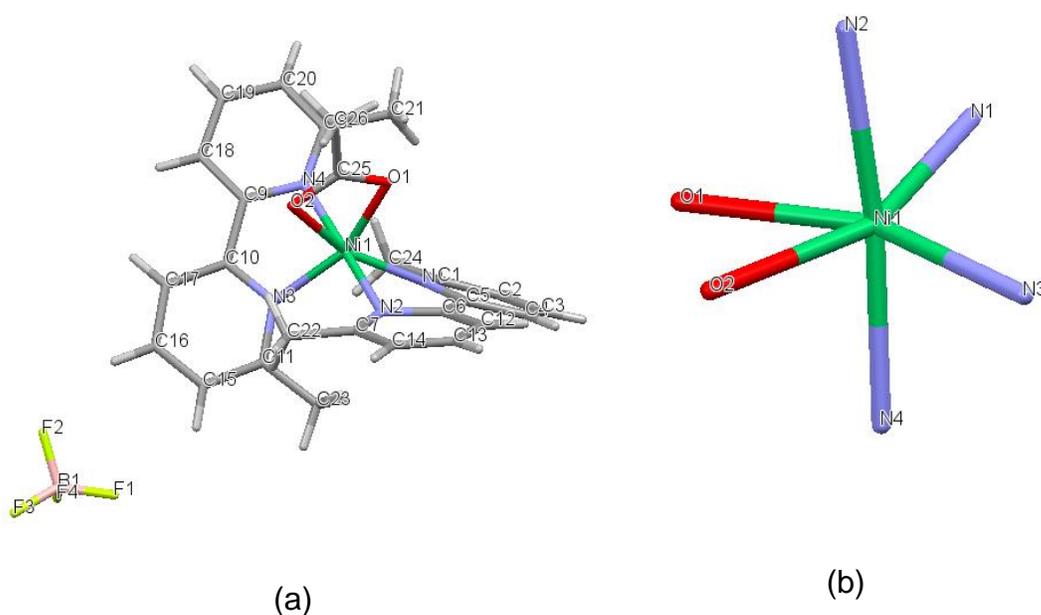


Figura 20. a) Unidade Assimétrica e b) Esfera de coordenação do complexo III.

Como nos complexos **I** e **II**, a maior distorção da geometria octaédrica se encontra no plano equatorial e corresponde aos ângulos entre O1-Ni1-O2 de $[61,38(8)^\circ]$, devido à formação do anel de quatro membros (Ni1, O1, O2 e C25). O eixo axial do octaedro é formado pelos átomos N2-Ni1-N4 com uma pequena distorção, apresentando um ângulo de $[172,76(9)^\circ]$, ligeiramente diferente de 180° de um octaedro regular.

Tabela 10. Distâncias e ângulos (Å, °) entre os átomos na esfera de coordenação no complexo III.

Ni1—N1	2,062 (2)	N1—Ni1—N3	104,65 (9)
Ni1—N3	2,064 (2)	N1—Ni1—N4	106,95 (10)
Ni1—N4	2,104 (2)	N3—Ni1—N4	78,87 (10)
Ni1—N2	2,113 (2)	N1—Ni1—N2	79,44 (10)
Ni1—O1	2,124 (2)	N3—Ni1—N2	103,09 (10)
Ni1—O2	2,159 (2)	N4—Ni1—N2	172,76 (9)
N1—Ni1—O1	97,28 (9)	N3—Ni1—O2	97,27 (9)
N3—Ni1—O1	157,85 (9)	N4—Ni1—O2	83,11 (9)
N4—Ni1—O1	91,89 (9)	N2—Ni1—O2	89,71 (9)
N2—Ni1—O1	83,79 (10)	O1—Ni1—O2	61,38 (8)
N1—Ni1—O2	157,22 (9)		

O complexo é também estabilizado por diferentes interações intermoleculares, que foram determinadas pelo estudo estrutural e mostradas na tabela 11.

Tabela 11. Distâncias e ângulos (Å, °) das ligações de Hidrogênio.

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
C17—H17 \cdots O2 ⁱ	0,93	2,47	3,371 (5)	165
C20—H20 \cdots F2 ⁱ	0,93	2,70	3,078 (10)	105
C2—H2 \cdots F4 ⁱⁱ	0,93	2,62	3,447 (6)	149
C16—H16 \cdots F2	0,93	2,53	3,331 (9)	144
C22—H22B \cdots O2	0,96	2,27	3,061 (5)	140
C21—H21B \cdots O1	0,96	2,22	3,022 (5)	140

(i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $x+1/2, -y+3/2, z+1/2$.

Nesse complexo não são identificadas interações do tipo acoplamento entre os anéis, nem as interações C-H \cdots π que são apresentadas pelos complexos I e II, A ausência dessas interações é evidente na superfície de Hirshfeld mostrada na figura 21c, que pode ser comparada com as figuras 18d e 19d.

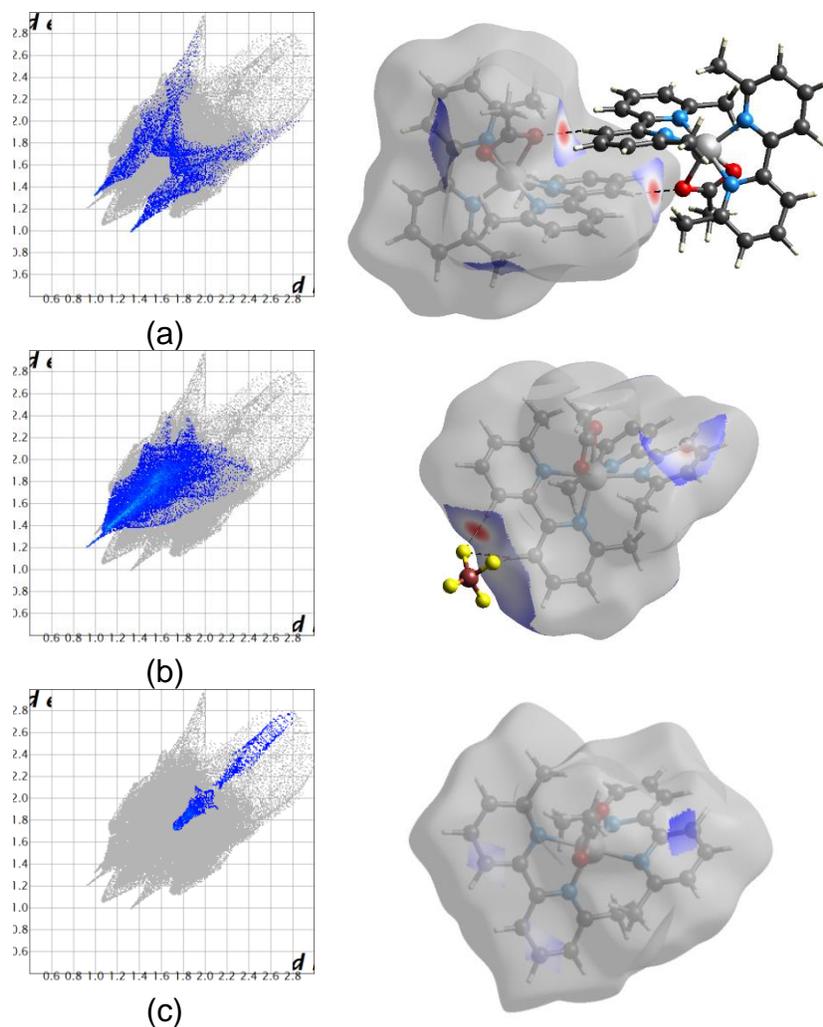


Figura 21. Impressões digitais das superfícies de Hirshfeld em III. Contribuições átomos externos (d_e) e internos (d_i) à superfície a) todos os átomos, b) O-H, c) F-H e d) C-C

A contribuição à superfície de Hirshfeld das interações C-C é só do 2,3%, o que descarta a possibilidade de acoplamento entre os anéis, que ocorre nos compostos I e II.

6.3. Estudo Estrutural do Complexo (IV) [Cu(3,4,7,8-Tetrametil-1,10-Fenantrolina)₂Ac]BF₄

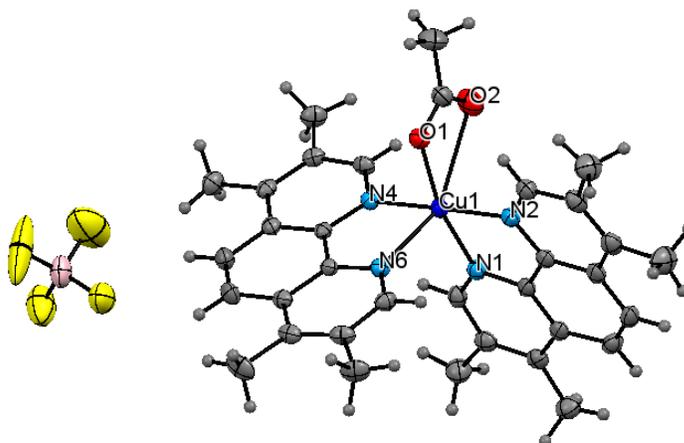


Figura 22. Unidade assimétrica do complexo IV.

O complexo IV apresenta todos os átomos em posições cristalográficas gerais.

Tabela 12. Distâncias e ângulos (Å, °) entre os átomos na esfera de coordenação no complexo IV.

Cu1—O1	1,954 (2)	O1—Cu1—N2	92,26 (10)
Cu1—O2	2,704	O1—Cu1—N4	89,83 (10)
Cu1—N2	1,998 (2)	N2—Cu1—N4	177,69 (10)
Cu1—N4	1,996 (2)	O1—Cu1—N1	166,20 (9)
Cu1—N1	2,042 (3)	N2—Cu1—N1	81,48 (10)
Cu1—N6	2,252 (2)	N4—Cu1—N1	96,27 (10)
O1—Cu1—N6	98,99 (8)	N4—Cu1—N6	78,41 (9)
N2—Cu1—N6	102,21 (9)	N1—Cu1—N6	94,37 (9)
O2—Cu1—O1	53,83		

Os parâmetros obtidos para este complexo mostram claras distorções da geometria octaédrica estabelecida pelos átomos O2-Cu1-N6 no eixo axial do octaedro, com um ângulo O2-Cu1-N6 [150,79°], bastante diferente de 180°,

esperado em um octaedro regular. Essa grande distorção é gerada principalmente pela rigidez presente no ligante acetato. No plano equatorial encontram-se três átomos de nitrogênio, N1, N2 e N4 dos ligantes fenantrolina, e um oxigênio, O1, do acetato, com ângulos de ligação próximos de 90°, característicos de um octaedro regular.

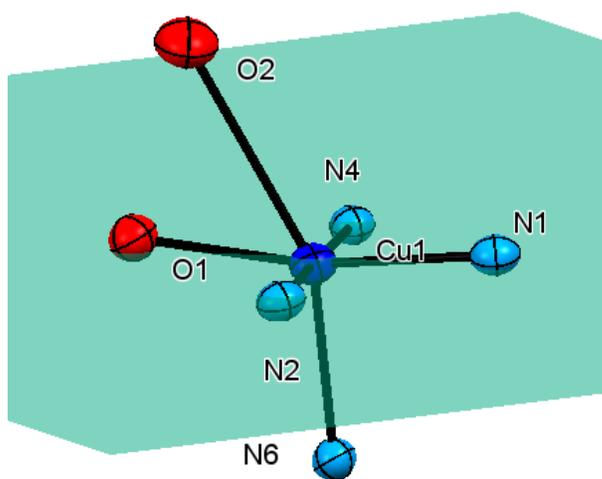


Figura 23. Geometria da esfera de coordenação do complexo IV

A análise dos parâmetros geométricos, obtidos para este composto, permite inferir que o complexo apresenta distorção do tipo alongação Jahn-Teller, na qual se tem duas ligações maiores no eixo axial do octaedro Cu-O2 [2,701 Å] e Cu-N6 [2,252 (2) Å] e as quatro ligações menores no plano equatorial próximas entre elas Cu-N1 [2.042 (3) Å], Cu-N2 [1.998 (2) Å], Cu-N4 [1.996 (2) Å] e Cu-O1 [1.954 (2) Å]. Essa distorção é bastante observada em complexos octaédricos de Cu(II).

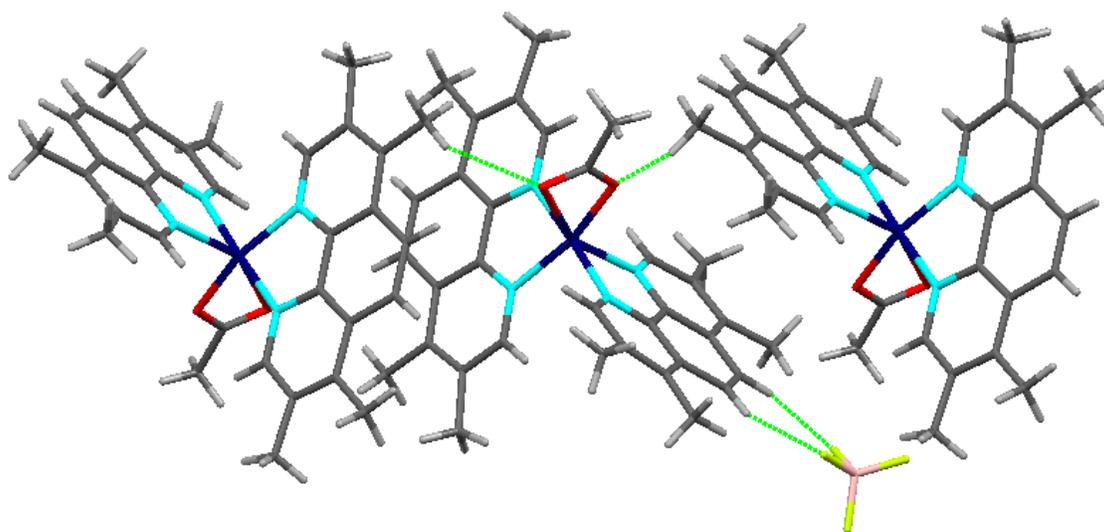


Figura 24. Empacotamento cristalino e Interações Intermoleculares presentes no complexo IV.

O empacotamento cristalino é estabilizado por diferentes interações entre as moléculas que constituem o complexo, mostradas na figura 24 e na tabela 13.

Tabela 13. Distâncias e ângulos (\AA , $^\circ$) das ligações de Hidrogênio.

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
C16—H16C...F3 ⁱ	0,96	2,56	3,513 (5)	170
C16—H16A...F1 ⁱⁱ	0,96	2,37	3,229 (5)	149
C15—H15A...O2 ⁱⁱⁱ	0,96	2,71	3,563 (4)	148
C31—H31C...O1 ^{iv}	0,96	2,61	3,391 (4)	139
C30—H30A...F3	0,96	2,59	3,480 (5)	153
C23—H23...F3	0,93	2,53	3,417 (5)	160
C22—H22...F1	0,93	2,47	3,084 (4)	123
(i) $x+1, -y+3/2, z+1/2$; (ii) $x, -y+3/2, z+1/2$; (iii) $-x+1, -y+1, -z+2$; (iv) $-x+1, -y+1, -z+1$.				

Estes tipos de interações foram avaliados usando as superfícies de Hirshfeld, mostradas na figura 25.

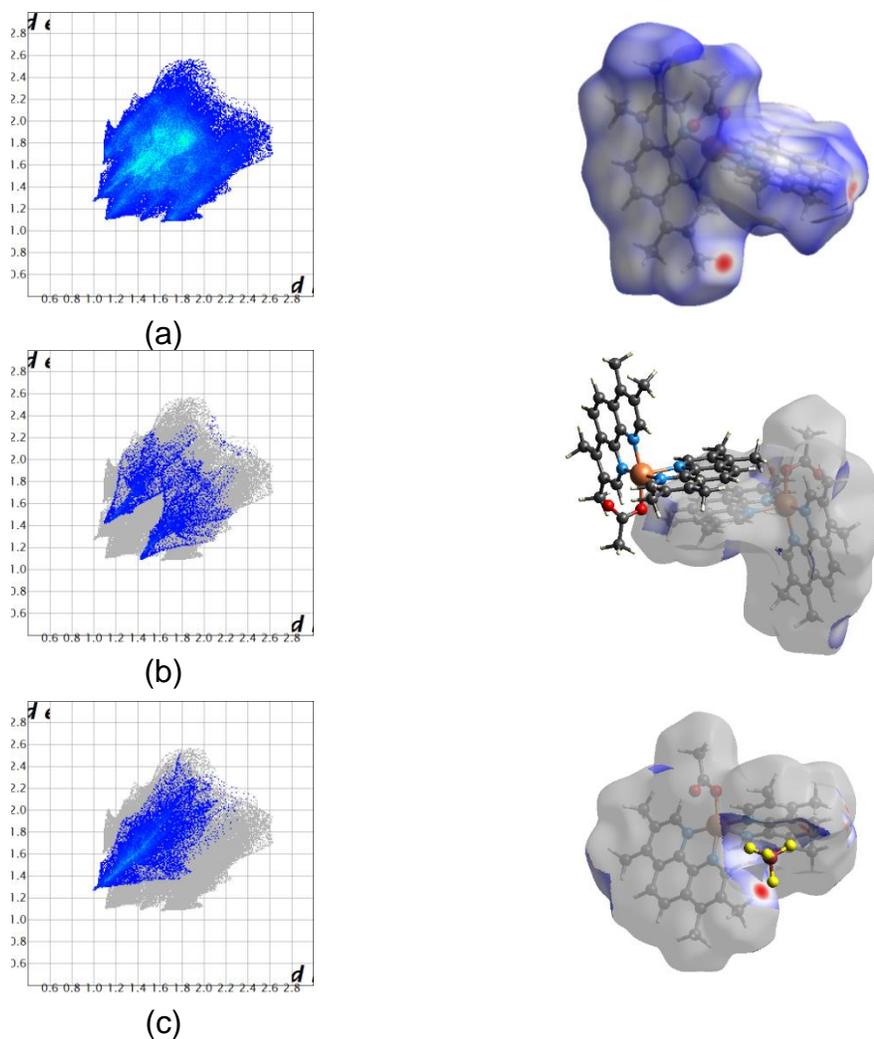


Figura 25. Impressões digitais das superfícies de Hirshfeld em IV. Contribuições átomos externos (d_e) e internos (d_i) à superfície a) todos os átomos, b) O-H e c) F-H.

A porcentagem de contribuição das interações C-H...F à superfície de Hirshfeld corresponde a 12,6%. As fortes interações mostradas nas superfícies (coloração vermelha) permitem estabelecer que estas interações C-H...F são as que em maior grau estabilizam a estrutura cristalina do complexo.

6.4. Estudo Estrutural do Complexo (V) [Cu(6,6'-Dimetil-2,2'-dipiridil)₂]BF₄

A partir da tentativa de recristalização do complexo [Cu(6,6'-Dimetil-2,2'-dipiridil)₂Ac]BF₄, em acetonitrila e médio ácido de HNO₃, foi obtido a redução do Cu(II) para Cu(I) e o deslocamento do ligante acetato obtendo o complexo **V**, de coloração vermelha.

O complexo cristaliza no grupo espacial $P2_1/a$, a unidade assimétrica corresponde a um átomo de Cu(I) com duas moléculas 6,6'-Dimetil-2,2'-dipiridil e uma molécula de BF₄⁻ como contraíon.

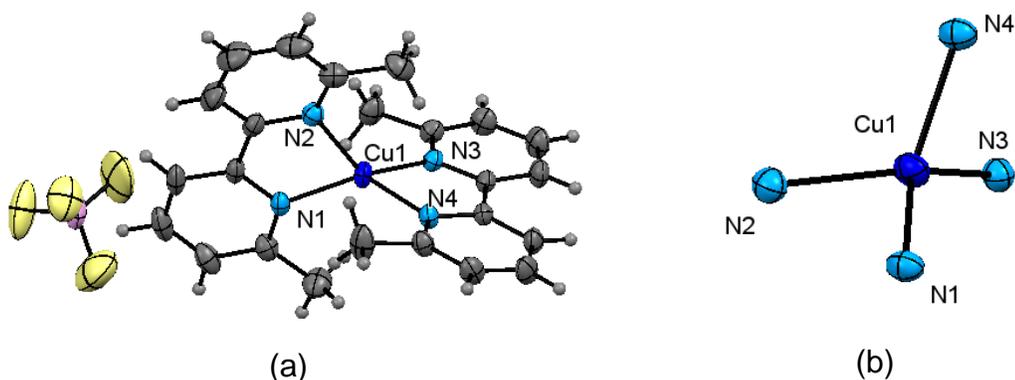


Figura 26. a) Unidade assimétrica do complexo V e b) Geometria da esfera de Coordenação.

O complexo **V** apresenta coordenação tetraédrica distorcida, característica de complexos d¹⁰. As distâncias de ligação Cu-N são equivalentes. As distorções da geometria tetraédrica, são claramente observadas a partir dos ângulos entre as ligações formadas pelo metal de transição e os átomos de nitrogênio de uma mesma bipyridina. A distorção obtida é resultado da rigidez do anel de cinco membros

formado, N1-Cu1-N2 [81,49 (2)°] e N3-Cu1-N4 [81,02 (5)°] diferente de 109,5° ângulo para um tetraedro regular.

Tabela 14. Distâncias e ângulos (Å, °) entre os átomos na esfera de coordenação do complexo V.

Cu1—N3	2,0231 (13)	N3—Cu1—N1	125,98 (6)
Cu1—N1	2,0307 (13)	N3—Cu1—N2	129,52 (6)
Cu1—N2	2,0426 (14)	N1—Cu1—N2	81,49 (6)
Cu1—N4	2,0479 (13)	N3—Cu1—N4	81,02 (5)
N1—Cu1—N4	130,23 (6)	N2—Cu1—N4	114,83 (6)

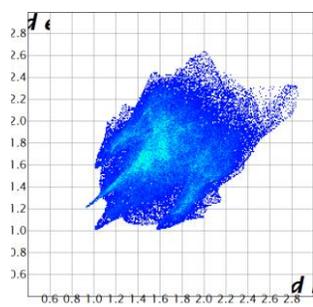
Para o complexo V também foram identificadas diferentes interações que estabilizam a estrutura cristalina do complexo. Essas interações são observadas mediante o estudo estrutural e análises das superfícies de Hirshfeld.

Tabela 15. Distâncias e ângulos (Å, °) das ligações de Hidrogênio.

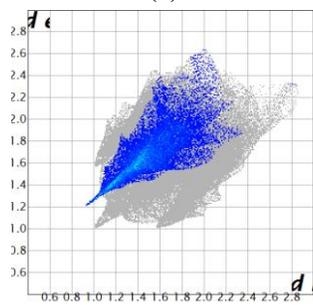
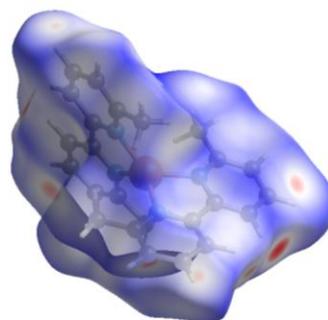
D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
C25—H25...F3 ⁱ	0,93	2,60	3,335 (3)	136
C4—H4...F1 ⁱⁱ	0,93	2,62	3,277 (3)	128
C4—H4...F4 ⁱⁱ	0,93	2,57	3,437 (3)	155
C17—H17...F2 ⁱⁱⁱ	0,93	2,29	3,171 (3)	159
C10—H10...F3 ⁱⁱⁱ	0,93	2,48	3,258 (3)	141
C18—H18...F1	0,93	2,57	3,261 (3)	131

(i) x, y, z+1; (ii) x-1/2, -y+3/2, z+1; (iii) x+1/2, -y+3/2, z.

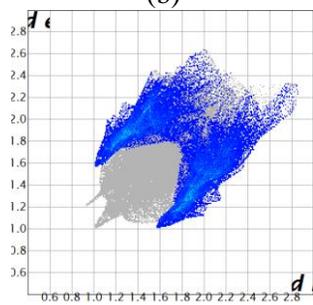
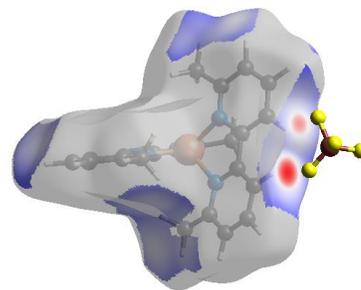
Entre as interações de maior importância para a estabilidade do complexo, se encontram as interações C-H...F, entre a molécula e o contraíon. Mediante o estudo das superfícies de Hirshfeld (Figura 27c) é possível a identificação de outro tipo de interação, que não foi determinado no estudo estrutural, a interação C-H...π.



(a)



(b)



(c)

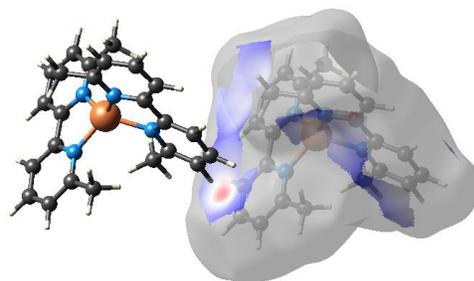


Figura 27. Impressões digitais das superfícies de Hirshfeld em V. Contribuições átomos externos (d_e) e internos (d_i) à superfície a) todos os átomos, b) F-H e c) C-H... π .

PARTE IV

Estudo de deformação da densidade eletrônica

7. Densidade eletrônica experimental do Complexo (VI), [Cu(2,2'-Bipiridina)₂NO₃]₂NO₃

A estrutura cristalina do composto [Cu(2,2'-Bipiridina)₂NO₃]₂NO₃ foi determinada a partir de 108763 reflexões medidas (16999 reflexões independentes, $R_{int} = 0,036$). O átomo de Cu está posicionado no centro de um octaedro com geometria distorcida, coordenado a 4 átomos de nitrogênio, dois de cada uma das duas bipiridinas presentes no complexo, com comprimentos de ligação Cu-N1 [1.9878 (6) Å], Cu-N2 [2.1276 (7) Å], Cu-N3 [1.9740 (6) Å] e Cu-N4 [2.0114 (6) Å] e uma ligação Cu-O1 [2.1276 (7) Å]. Os átomos Cu1 e O2 encontram-se a uma distância de 2,596 Å. Assim, O1, O2, N1, N2, N3 e N4 determinam possível geometria octaédrica de coordenação do átomo de cobre. A unidade assimétrica do cristal é mostrada na figura 28. As distâncias e os ângulos de ligação entre os átomos na esfera de coordenação são mostrados na tabela 16.

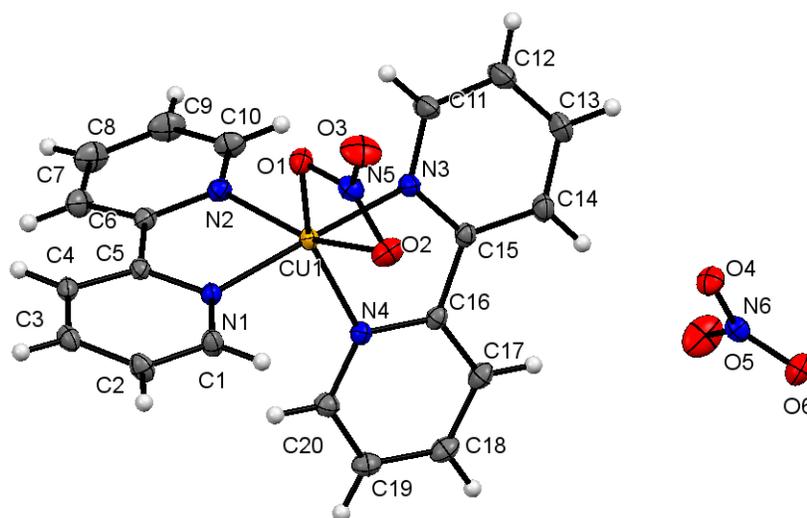


Figura 28. Unidade Assimétrica do Complexo VI.

O eixo axial do octaedro está formado pelos átomos N1-Cu1-N3, apresentando uma leve distorção em relação ao ângulo de 180° de um octaedro perfeito. Os ângulos entre os átomos N1 e N3 e os átomos que formam o plano XY (O1, O2, N2 e N4) estão próximos de 90° . Importantes distorções são observadas no plano equatorial do octaedro, a maior distorção apresentada encontra-se entre O1-Cu1-O2 com um ângulo $54,14^\circ$ bastante diferente de 90° , associada à inerente rigidez do ligante nitrato, figura 29.

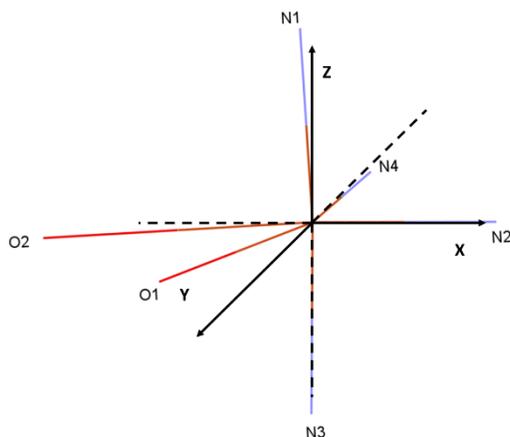


Figura 29. Sistema de coordenadas para a simetria pontual do átomo de cobre

As distâncias de ligação determinadas para este composto e a geometria estabelecida, sugerem que o complexo apresenta distorção do tipo compressão Jahn-Teller, duas ligações curtas na direção z com Cu-N1 [$1,9878(6) \text{ \AA}$] e Cu-N3 [$1,9740(6) \text{ \AA}$], e 4 ligações maiores no plano XY Cu-N2 [$2,1276(7) \text{ \AA}$], Cu-N4 [$2,0114(6) \text{ \AA}$], Cu-O1 [$2,1276(7) \text{ \AA}$] e Cu1-O2 [$2,596 \text{ \AA}$], essa significativamente maior que as demais.

Tabela 16. Distâncias e ângulos (Å, °) entre os átomos na esfera de coordenação do complexo VII

N3—Cu1—N1	176,18 (3)	N4—Cu1—O1	150,43 (3)
N3—Cu1—N4	81,49 (3)	N3—Cu1—N2	103,55 (3)
N1—Cu1—N4	98,83 (3)	N1—Cu1—N2	80,00 (3)
N3—Cu1—O1	90,27 (3)	N4—Cu1—N2	108,22 (3)
N1—Cu1—O1	87,61 (3)	O1—Cu1—N2	101,31 (3)
Cu1—N3	1,9740 (6)	Cu1—N1	1,9878 (6)
Cu1—N4	2,0114 (6)	Cu1—O1	2,0641 (6)
Cu1—N2	2,1276 (7)	Cu1—O2	2,5960

O complexo é estabilizado por várias ligações de hidrogênio, as quais foram determinadas a partir do estudo estrutural e são mostradas na tabela 17.

Tabela 17. Distâncias e ângulos (Å, °) das ligações de Hidrogênio

<i>D—H...A</i>	<i>D—H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D—H...A</i>
C8—H8...O4 ⁱ	0,93	2,45	3,2031 (12)	138
C10—H10...O3 ⁱ	0,93	2,55	3,3980 (13)	152
C4—H4...O1 ⁱⁱ	0,93	2,44	3,3281 (10)	160
C3—H3...O4 ⁱⁱⁱ	0,93	2,67	3,2256 (11)	119
C2—H2...O4 ⁱⁱⁱ	0,93	2,58	3,1842 (10)	123
C19—H19...O6 ^{iv}	0,93	2,68	3,2298 (12)	119
C20—H20...O6 ^{iv}	0,93	2,61	3,2016 (11)	122
C18—H18...O4 ^v	0,93	2,47	3,4016 (11)	175
C13—H13...O4 ^{vi}	0,93	2,62	3,2718 (11)	128
C14—H14...O5	0,93	2,59	3,5163 (13)	172
C14—H14...O4	0,93	2,59	3,1906 (11)	123

Symmetry codes: (i) $-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$; (ii) $-x, -y+2, -z+2$; (iii) $-x+1, -y+2, -z+2$; (iv) $x-1/2, -y+3/2, z+1/2$; (v) $-x+3/2, y-1/2, -z+3/2$; (vi) $-x+1, -y+2, -z+1$.

As superfícies de Hirshfeld e suas respectivas impressões digitais permitem avaliar as interações determinadas a partir do modelo estrutural. As superfícies de Hirshfeld das interações apresentadas para o complexo $[\text{Cu}(\text{2,2}'\text{-Bipiridina})_2\text{NO}_3]\text{NO}_3$ são mostradas na figura 30.

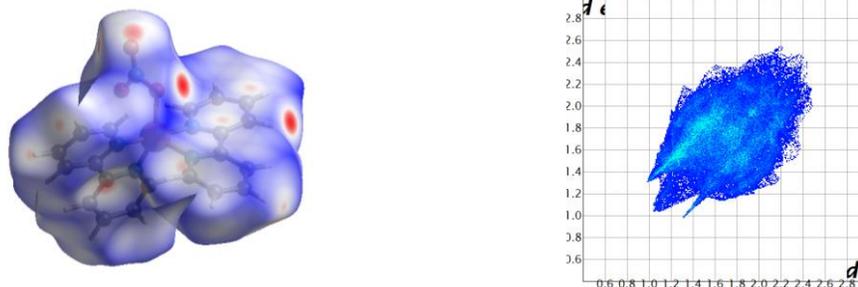


Figura 30. Superfície e impressão digital de Hirshfeld total do complexo VI

Diferentes interações são identificadas na superfície total, as interações C-H...O entre os átomos de oxigênio do ligante nitrato com os de hidrogênios de fragmentos vizinhos, com distâncias de ligação H4...O1 [2,44 Å] e H10...O3 [2,55 Å].

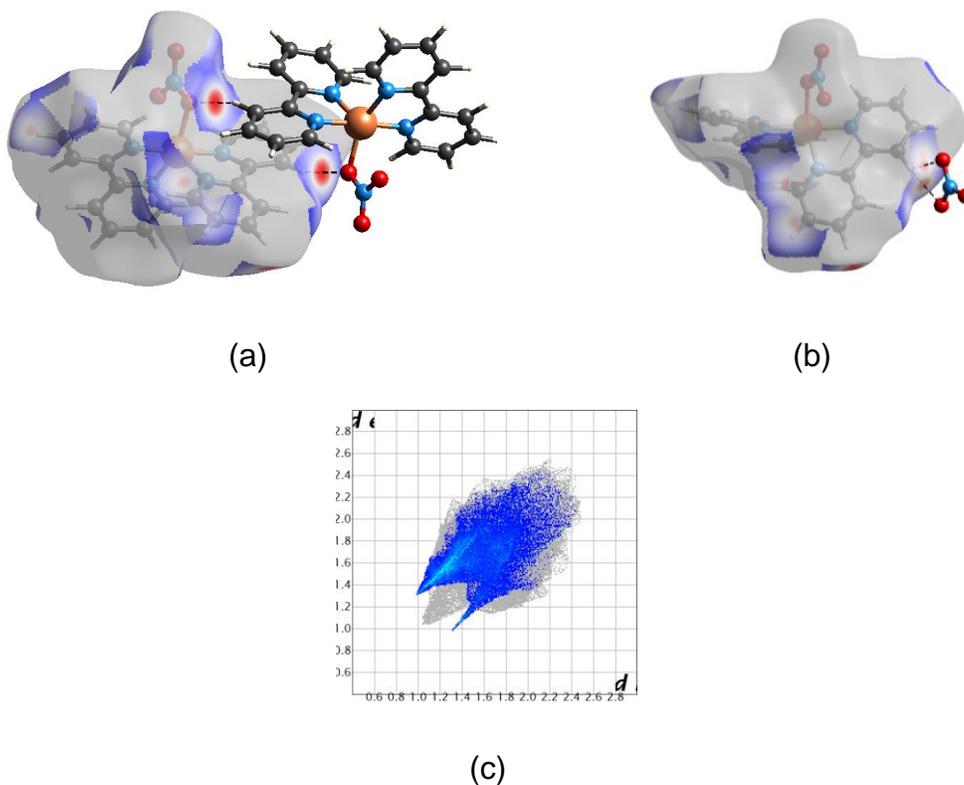


Figura 31. Superfícies de Hirshfeld das interações C-H...O a) do ligante Nitrato, b) do contraion Nitrato e c) Impressão digital.

Na figura 31 se mostra a superfície de Hirshfeld para a interação C-H...O individualmente, tanto do grupo nitrato como do contraíon com C-H dos ligantes bipiridina, esse tipo de interação constitui um 32,2% da superfície de Hirshfeld total.

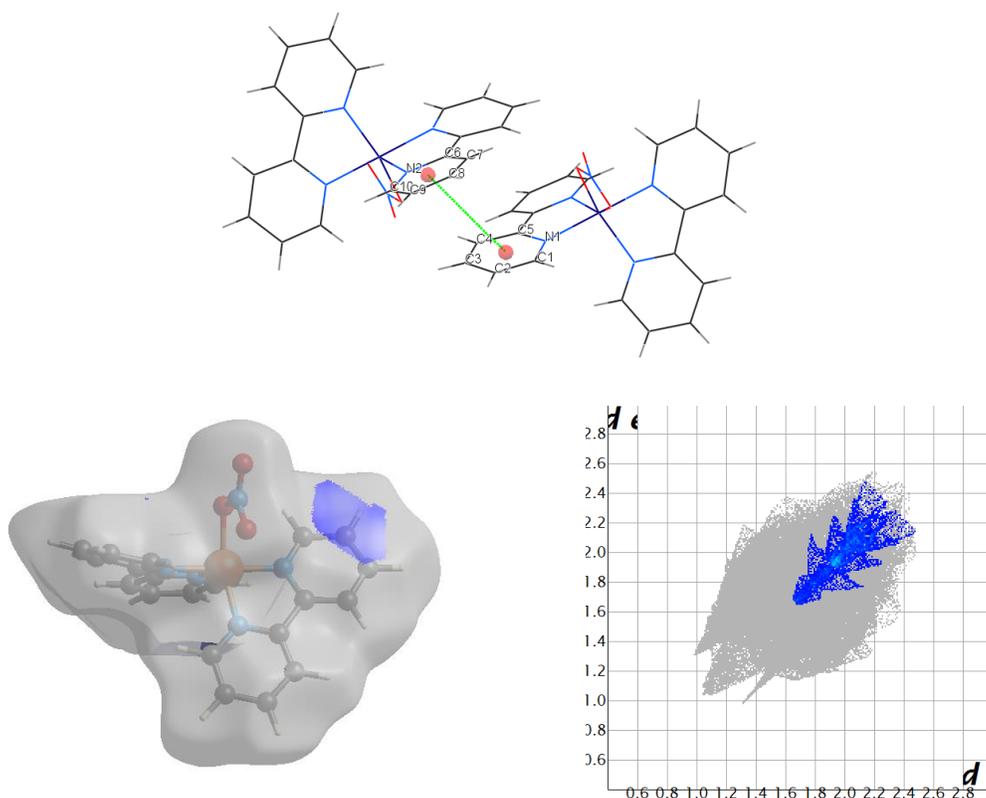


Figura 32. Estrutura e superfície de Hirshfeld para interações C-C de acoplamento de anéis.

Foram estudadas possíveis interações de acoplamento π - π , a distância entre os centroides dos anéis A (C1/5, N1) e B (C6/10,N2) no estudo estrutural é de [3,917 Å] e os resultados na superfície de Hirshfeld figura 32, permitem inferir que o acoplamento entre os anéis é fraco, e a estabilidade cristalina do complexo é em maior grau atribuída as interações C-H...O.

7.1. Refinamento de deformação

As posições e parâmetros de deslocamento atômico iniciais para o análises de deformação de densidade foram obtidos a partir do refinamento com o modelo de átomo independente. Usando os dados com $\sin(\theta)/\lambda > 0,7 \text{ \AA}^{-1}$. Parâmetros de refinamento para o modelo do átomo isolado e para o melhor modelo de deformação são apresentados na tabela 18. Os parâmetros obtidos para ambos modelos mostras a confiabilidade do refinamento. As simetrias pontuais dos átomos no modelo de deformação são mostradas na tabela 19.

Tabela 18. Parâmetros de refinamento obtidos

<i>Modelo do Átomo Esférico</i>	<i>Modelo de Deformação</i>	
$R[F^2 > 2, 3 * \sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.035, 0.099, 1.03	*0.04, 0.032, 1.25
No. de reflexões	58985	80767
No. de reflexões independentes	11223	16999
No. de parâmetros refinados	298	660

7.2. Densidade eletrônica e coordenação do cobre no complexo [Cu(2,2'-Bipiridina)2NO₃]NO₃

O Cobre no complexo, é cobre 2+, sendo assim um complexo d⁹. É conhecido que os complexos de metais de transição d⁹ geralmente apresentam distorções da geometria octaédrica do tipo Jahn-Teller, a qual pode ser de dois tipos alongamento ou compressão do eixo axial (z).

Tabela 19. Simetrias pontuais usadas no refinamento de deformação.

Átomo central	Átomo ligado 1	Eixo definido1	Átomo central	Átomo ligado 2	Eixo definido 2	Simetria pontual do átomo central
CU(1)	N(2)	X	CU(1)	O(1)	Y	M
O(1)	N(5)	X	O(1)	CU(1)	Y	M
O(2)	N(5)	X	O(2)	O(3)	Y	M
O(3)	N(5)	Z	O(3)	O(2)	Y	mm2
O(4)	N(6)	Z	O(4)	O(5)	Y	mm2
O(5)	N(6)	Z	O(5)	O(4)	Y	mm2
O(6)	N(6)	Z	O(6)	O(5)	Y	mm2
N(1)	C(1)	X	N(1)	C(5)	Y	M
N(2)	C(10)	X	N(2)	C(6)	Y	M
N(3)	C(11)	X	N(3)	C(15)	Y	M
N(4)	C(20)	X	N(4)	C(16)	Y	M
N(5)	O(3)	X	N(5)	O(2)	Y	M
N(6)	O(5)	X	N(6)	O(6)	Y	M
C(1)	H(1)	X	C(1)	N(1)	Y	M
C(2)	H(2)	Z	C(2)	C(1)	Y	mm2
C(3)	H(3)	Z	C(3)	C(4)	Y	mm2
C(4)	H(4)	Z	C(4)	C(3)	Y	mm2
C(5)	N(1)	X	C(5)	C(4)	Y	M
C(6)	N(2)	X	C(6)	C(7)	Y	M
C(7)	H(7)	Z	C(7)	C(6)	Y	mm2
C(8)	H(8)	Z	C(8)	C(7)	Y	mm2
C(9)	H(9)	Z	C(9)	C(10)	Y	mm2
C(10)	H(10)	X	C(10)	N(2)	Y	M
C(11)	H(11)	X	C(11)	N(3)	Y	M
C(12)	H(12)	Z	C(12)	C(13)	Y	mm2
C(13)	H(13)	Z	C(13)	C(12)	Y	mm2
C(14)	H(14)	Z	C(14)	C(13)	Y	mm2
C(15)	N(3)	X	C(15)	C(14)	Y	M
C(16)	N(4)	X	C(16)	C(17)	Y	M
C(17)	H(17)	Z	C(17)	C(16)	Y	mm2
C(18)	H(18)	Z	C(18)	C(19)	Y	mm2
C(19)	H(19)	Z	C(19)	C(18)	Y	mm2
C(20)	H(20)	X	C(20)	N(4)	Y	M

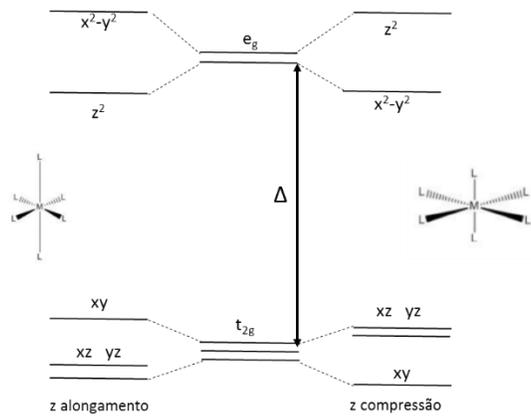


Figura 33. Diagramas de alongamento e compressão na distorção Jahn-Teller

O estudo das características topológicas e análises da distribuição da densidade eletrônica do átomo central deste tipo de complexos permite obter importantes informações, indo além dos parâmetros geométricos (comprimento/ângulos de ligação).

Segundo a Teoria de Campo Cristalino, a ligação Metal Ligante acontece mediante um mecanismo eletrostático no qual os ligantes, íons carregados negativamente, se aproximam de um centro metálico carregado positivamente, e a população eletrônica do metal de transição, distribuída em seus orbitais de valência (cargas negativas), geram repulsões dos ligantes, também carregados negativamente. Conforme o tipo de ligante e a distribuição da população eletrônica do metal de transição, é possível descrever os mecanismos de ligação Metal-Ligante e as geometrias dos complexos formados.

O Cu (II), é um metal com configuração eletrônica d^9 , pelo que seus complexos de geometria octaédrica, geralmente, apresentam distorção Jahn-Teller figura 33.

Os mapas de deformação de densidade em torno do átomo de cobre se mostram na figura 34.

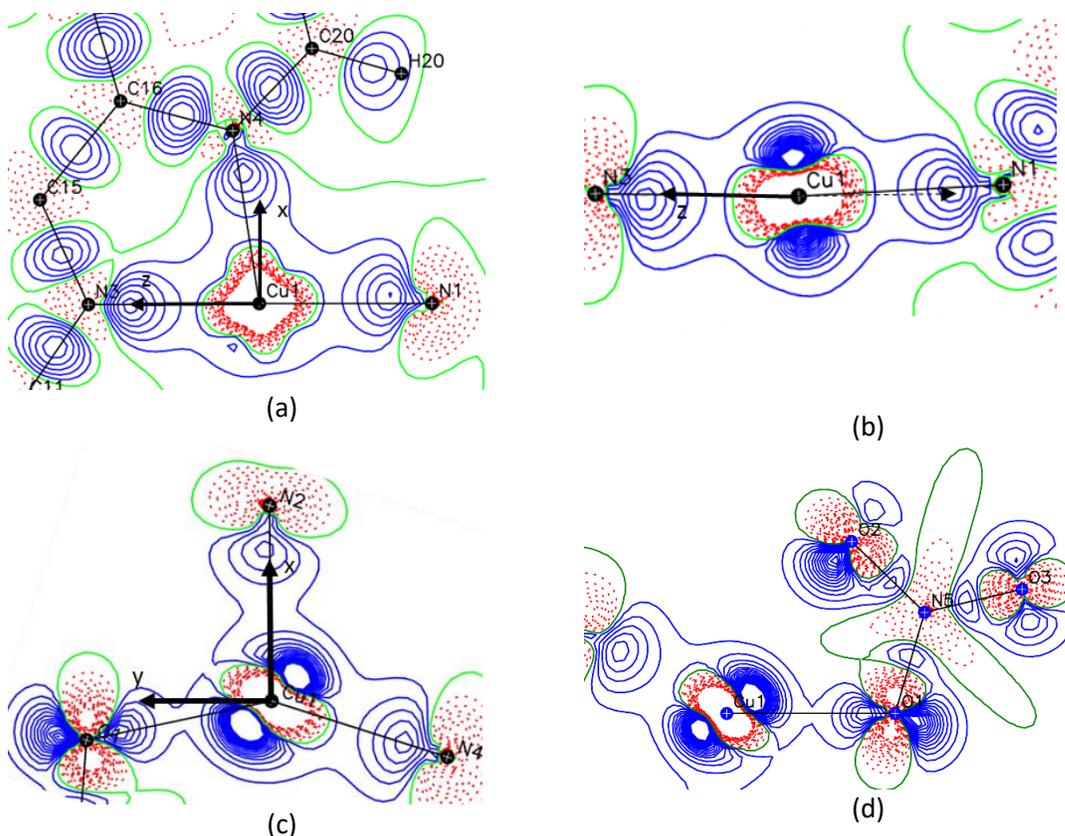


Figura 34. Mapas de deformação ao redor do Cobre a) plano xz, b) eixo z. c) plano xy e d) no plano de ligante nitrato.

A densidade eletrônica experimental obtida em torno do átomo de Cu(II) mostra uma importante diminuição de carga na direção em que está definido o orbital d_z^2 ($1,49918 e$). Correspondente às ligações Cu1-N1 e Cu1-N3. Em contrapartida, na direção do orbital d_{xy} a distribuição de densidade eletrônica é maior $2,20373 e$, direção da ligação Cu1-O2.

Tabela 20. Distribuição da população eletrônica no cobre para o complexo VII

Orbital	d_z^2	d_{xz}	d_{yz}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}
População (e)	1.49918 (16,2%)	1.70346 (18,5%)	1.78758 (19,4%)	2.03564 (22,1%)	2.20373 (23,9%)

Os resultados obtidos, conferem as distâncias de ligações obtidas, na direção d_z^2 se tem as duas ligações de menor comprimento, na esfera de coordenação, devido a que a população eletrônica no orbital d_z^2 é baixa, permitindo a maior aproximação dos ligantes, menor repulsão eletrônica, em contrapartida, a alta população eletrônica no orbital d_{xy} gera alta repulsão com o ligante que se aproxima nessa direção, o que resulta numa ligação longa no limite da interação dos átomos que participam nela Cu1-O2 [2,596 Å]. Essa diminuição das ligações no eixo axial do octaedro e aumento das ligações no plano xy, figura 29, descrevem uma distorção da geometria octaédrica do tipo compressão Jahn-Teller.

7.3. Estudo Topológico da densidade eletrônica no complexo [Cu(2,2'-Bipiridina)₂NO₃]₂NO₃

A partir do refinamento de deformação e implementando XDPROP incluído no pacote WinXD (Volkov, A *et al.*, 2015) foram determinados todos os pontos críticos de ligação (3, -1), pontos críticos de Anel (3, +1) e os diferentes parâmetros que ajudam na compreensão das ligações químicas. Os parâmetros topológicos para os pontos críticos se mostram na tabela 21.

Tabela 21. Parâmetros de ponto crítico obtidos para o complexo VII

Ligação	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	r_{ij}	d_1	d_2	λ_1	λ_2	λ_3	ϵ
Cu(1)-O(1)	0,463	9,273	2,0596	1,0304	1,0291	-2,45	-2,36	14,08	0,04
Cu(1)-O(2)	0,025	0,394	2,6182	1,2931	1,3251	-0,12	-0,08	0,600	0,50
Cu(1)-N(1)	0,677	9,331	1,9904	0,9717	1,0187	-3,84	-3,53	16,71	0,09
Cu(1)-N(3)	0,719	9,779	1,975	0,9629	1,0121	-4,16	-3,89	17,82	0,07
Cu(1)-N(4)	0,648	8,993	2,0117	0,9806	1,0312	-3,66	-3,28	15,94	0,12
Cu(1)-N(2)	0,487	7,226	2,1294	1,0349	1,0945	-2,55	-2,36	12,13	0,08
O(1)-N(5)	2,708	-5,588	1,2912	0,678	0,6133	-21,67	-20,68	36,76	0,05
O(2)-N(5)	3,000	-7,793	1,2472	0,6594	0,5879	-23,49	-23,06	38,76	0,02
O(3)-N(5)	3,161	-8,621	1,2263	0,6459	0,5804	-25,6	-22,93	39,91	0,12
O(4)-N(6)	3,001	-10,532	1,2529	0,6674	0,5855	-25,58	-23,05	38,09	0,11
O(5)-N(6)	3,077	-11,993	1,2448	0,6639	0,5809	-25,99	-24,03	38,03	0,08
O(6)-N(6)	3,033	-8,578	1,2493	0,6658	0,5835	-24,89	-22,79	39,09	0,09
N(1)-C(5)	2,209	-15,955	1,3444	0,9109	0,4334	-17,43	-16,62	18,1	0,05
N(1)-C(1)	2,202	-10,642	1,3389	0,9134	0,4254	-16,75	-16,63	22,74	0,01
N(2)-C(6)	2,269	-24,438	1,3468	0,8949	0,452	-17,59	-15,98	9,13	0,1
N(2)-C(10)	2,213	-9,204	1,3376	0,9144	0,4233	-17,37	-16,13	24,3	0,08
N(3)-C(15)	2,201	-12,564	1,3446	0,9152	0,4294	-17,25	-16,48	21,17	0,05
N(3)-C(11)	2,214	-7,835	1,3353	0,9164	0,4188	-18,31	-17,14	27,61	0,07
N(4)-C(16)	2,167	-11,142	1,3512	0,921	0,4302	-16,46	-15,53	20,85	0,06
N(4)-C(20)	2,223	-9,393	1,3385	0,9157	0,4228	-17,42	-16,48	24,5	0,06
C(1)-C(2)	2,19	-23,916	1,3841	0,7172	0,6669	-15,61	-13,08	4,77	0,19
C(5)-C(4)	2,187	-23,993	1,3926	0,7467	0,6459	-15,47	-13,1	4,58	0,18
C(5)-C(6)	1,891	-17,939	1,4778	0,7494	0,7284	-13,21	-11,43	6,7	0,16
C(15)-C(16)	1,87	-17,45	1,4768	0,7563	0,7206	-12,98	-11,19	6,72	0,16
C(15)-C(14)	2,169	-23,717	1,3891	0,7038	0,6853	-15,7	-12,95	4,94	0,21
C(4)-C(3)	2,158	-23,242	1,3864	0,6585	0,728	-15,12	-12,91	4,78	0,17
C(6)-C(7)	2,187	-23,152	1,3898	0,7128	0,677	-15,49	-12,79	5,13	0,21
C(19)-C(20)	2,178	-23,914	1,3893	0,6678	0,7214	-15,61	-13,06	4,76	0,2
C(19)-C(18)	2,176	-23,709	1,386	0,6632	0,7228	-15,21	-13,28	4,78	0,14
C(16)-C(17)	2,165	-23,409	1,3886	0,7455	0,6431	-15,53	-12,37	4,49	0,26
C(3)-C(2)	2,185	-23,821	1,3895	0,7194	0,6701	-15,52	-13,18	4,88	0,18
C(18)-C(17)	2,128	-22,503	1,3943	0,7336	0,6607	-14,79	-12,71	4,99	0,16
C(14)-C(13)	2,172	-23,64	1,3876	0,6798	0,7077	-15,43	-13,16	4,95	0,17
C(10)-C(9)	2,194	-23,755	1,3863	0,7101	0,6762	-15,75	-12,92	4,92	0,22
C(7)-C(8)	2,143	-22,091	1,3904	0,6914	0,699	-14,67	-12,77	5,35	0,15
C(13)-C(12)	2,194	-24,133	1,3851	0,7021	0,683	-15,53	-13,42	4,82	0,16
C(11)-C(12)	2,246	-25,205	1,3864	0,7304	0,6561	-16	-13,73	4,53	0,17
C(9)-C(8)	2,152	-22,502	1,3861	0,687	0,6992	-14,99	-12,7	5,19	0,18

$\rho(r)$ e $\nabla^2\rho(r)$ (e. \AA^{-3}). d (\AA)

Tabela 22. Parâmetros de ponto crítico da ligação C-H obtidos para o complexo VI.

Ligação	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	r_{ij}	d_1	d_2	λ_1	λ_2	λ_3	E
C(1)-H(1)	1,599	-12,662	1,08	0,7441	0,3359	-14,77	-13,72	15,83	0,08
C(2)-H(2)	1,659	-14,276	1,08	0,749	0,331	-15,62	-14,47	15,82	0,08
C(3)-H(3)	1,804	-18,914	1,08	0,7124	0,3676	-16,44	-15,43	12,95	0,07
C(4)-H(4)	1,71	-15,947	1,08	0,7475	0,3325	-15,93	-15,22	15,2	0,05
C(7)-H(7)	1,355	-2,739	1,08	0,802	0,278	-12,69	-11,58	21,53	0,1
C(8)-H(8)	1,863	-22,798	1,08	0,7476	0,3324	-17,91	-17,38	12,5	0,03
C(9)-H(9)	1,321	-3,14	1,08	0,8182	0,2618	-12,56	-11,9	21,33	0,06
C(10)-H(10)	1,676	-14,925	1,08	0,7502	0,3299	-15,86	-14,84	15,77	0,07
C(11)-H(11)	1,566	-11,619	1,08	0,7739	0,3061	-15,29	-13,88	17,55	0,1
C(12)-H(12)	1,184	1,045	1,08	0,8339	0,2461	-11,22	-10,09	22,35	0,11
C(13)-H(13)	1,292	-1,024	1,08	0,8249	0,2551	-12,22	-11,42	22,61	0,07
C(14)-H(14)	1,503	-9,63	1,08	0,7773	0,3027	-14,23	-13,39	17,99	0,06
C(17)-H(17)	1,424	-6,031	1,08	0,7954	0,2846	-13,5	-12,61	20,07	0,07
C(18)-H(18)	1,735	-17,447	1,08	0,7082	0,3718	-15,3	-14,73	12,59	0,04
C(19)-H(19)	1,352	-4,902	1,08	0,8206	0,2594	-13,26	-12,47	20,83	0,06
C(20)-H(20)	1,589	-12,449	1,08	0,7675	0,3125	-15,3	-14,3	17,15	0,07

$\rho(r)$ e $\nabla^2\rho(r)$ (e. \AA^{-3}). d (\AA)

A análise dos parâmetros topológicos entorno do átomo de cobre, mostram o caráter eletrostático das ligações metal-ligantes. A análise topológica permite concluir que o complexo apresenta cinco interações iônicas fortes, correspondentes as ligações Cu1 com O1, N1, N2, N3 e N4, com parâmetros de ponto crítico altos e positivos na faixa de (0,463-0,719 e/ \AA^3) para $\rho(r)$, (7,226-9,779 e/ \AA^3) para $\nabla^2\rho(r)$ e de (12,13-17,82) para a curvatura λ_3 , característicos das ligações iônicas, Os mapas do Laplaciano mostrados na figura 35a-b, mostram a forma típica deste tipo de ligação. Os parâmetros topológicos da interação Cu1-O2, por sua vez, mostram uma interação fraca com uma distância de ligação [2,6182 \AA] no limite da soma dos raios de van de Waals, para os átomos envolvidos (Cu e O). Os pequenos valores 0,025 e/ \AA^3 para $\rho(r)$, 0,394 e/ \AA^3 para $\nabla^2\rho(r)$ e de 0,600 para a curvatura λ_3 , embora

mostrando que a interação, sugere que essa interação não representa uma ligação do tipo iônico entre o metal e o ligante.

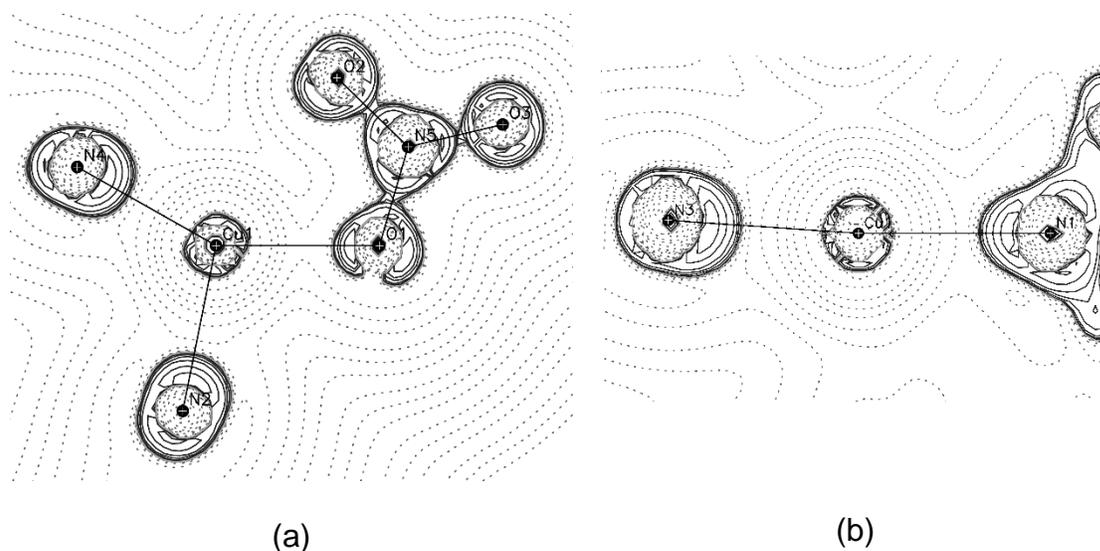


Figura 35. Mapas do Laplaciano na esfera de coordenação do Cu, a) do plano xy e b) do eixo z

Os pequenos valores dos parâmetros topológicos para a interação Cu1-O2 são esperados, devido à distância dos átomos pela elevada ocupação do orbital d_{xy} e $d_{x^2-y^2}$, que geram a repulsão do O2 (-0,472 e) em maior grau que O1(-0,425 e), às cargas atômicas foram determinadas neste trabalho, a partir da integração da densidade usando a teoria quântica de átomos em moléculas (Bader, 1994).

Uma característica importante, embora de que a ligação Cu1-O2, esteja em dúvida, se propõe, como foi descrito na análise estrutural, uma estrutura de geometria octaédrica, definida por as cinco ligações descritas Cu1 com O1, N1, N2, N3 e N4 e o posicionamento na sexta direção da ligação do orbital ocupado dx^2-z^2 que pela teoria de repulsão de pares eletrônicos dará a geometria octaédrica ao

complexo. Na figura 36, se mostram os mapas de distribuição eletrônica e os diferentes pontos críticos, que apresenta o complexo.

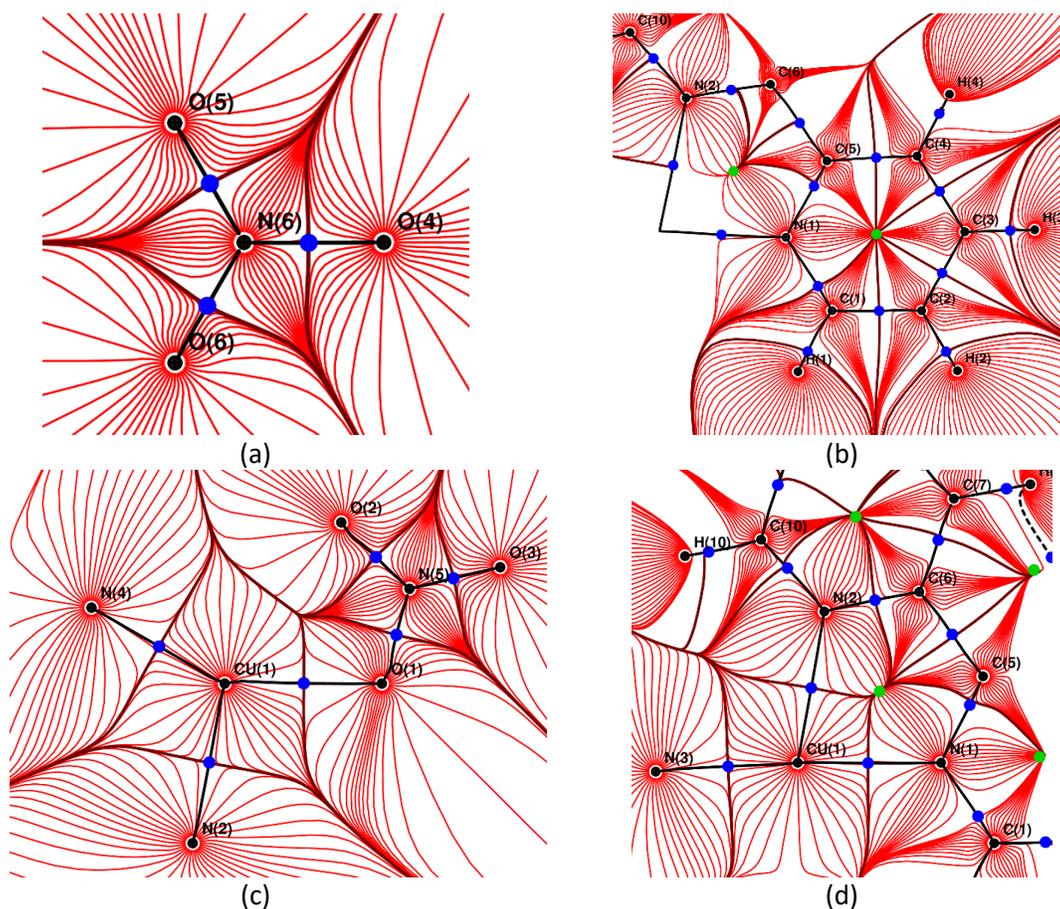


Figura 36. Mapas de gradiente de densidade eletrônica para a) o contraíon, b) anel da biperidina, c) plano de ligante nitrato e c) anel de cinco membros entre o Cobre e o ligante biperidina.

A partir da análise topológica das ligações de hidrogênio, foi identificada uma das interações determinadas na análise estrutural, os parâmetros topológicos determinados se mostram na tabela 23. A interação C4-H4...O1 determinada é a interação mais curta das determinadas pela análise estrutural C4-O1 [3.3281 (10) Å] e o ângulo C-H-O e de 160°.

Tabela 23. Parâmetros topológicos para a ligação de hidrogênio mais forte do complexo VII.

Ligação	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	r_{ij}	d_1	d_2	λ_1	λ_2	λ_3	ϵ
O(1)-H(4) ^I	0.071	1.094	2.3162	1.4159	0.9004	-0.21	-0.21	1.51	0.02

$\rho(r)$ e $\nabla^2\rho(r)$ ($e. \text{Å}^{-3}$). d (Å)

O ponto crítico encontrado para esta interação é do tipo (3, -1) o valor positivo do Laplaciano para esta interação indica predominância do caráter iônico. Interações fracas têm caráter eletrostático e apresentam $\nabla^2\rho(r_{\text{pci}})$ maior que zero. A interação C4-H4...O1 é uma interação fraca com pequeno valor do Laplaciano, a força da interação eletrostática é maior em quanto maior seja $\nabla^2\rho(r_{\text{pci}})$. A curvatura positiva λ_3 para esta interação é 1.51 mostrando o caráter iônico da ligação.

As cargas atômicas determinadas nos modelos A e B mostram consistências químicas, no primeiro lugar as cargas atômicas determinadas para os átomos de hidrogênio são positivas, o qual não foi encontrado para os modelos C e D (tabela 5). É observada uma transferência de carga para o átomo de Cobre, o qual apresenta uma diminuição da sua carga formal +2 e para +1,650 e e +1,466 e no modelo A e B, respetivamente; esta transferência de carga está sendo obtida dos seis átomos que se encontram ligados ao metal de transição, átomos nos quais se tem um aumento das cargas formais dos Nitrogênios 2- e os oxigênios 1-.

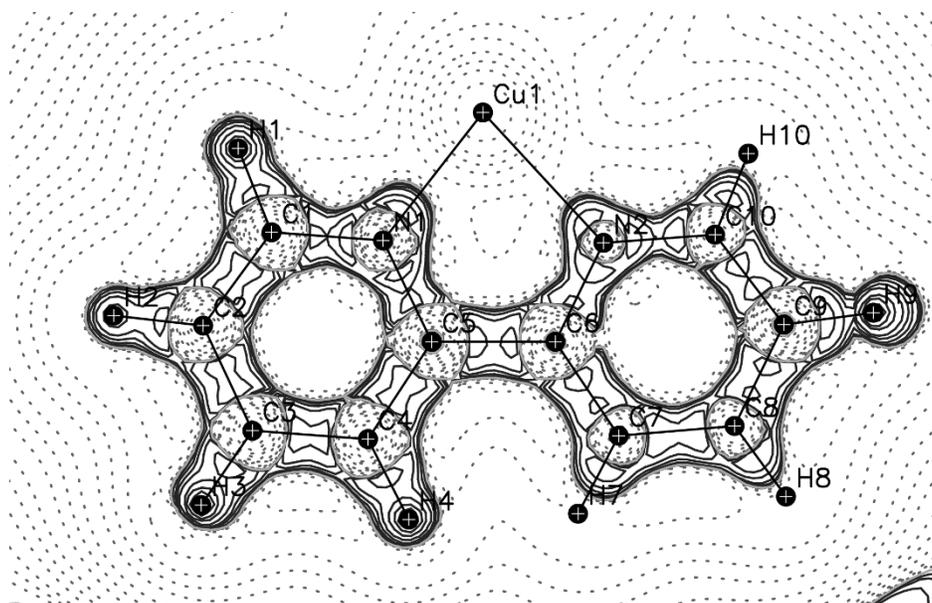


Figura 37. Mapa do Laplaciano dos Anéis da Bipyridina

Nos anéis das moléculas de bipyridina, também encontram-se resultados quimicamente consistentes nos quais os átomos de carbono ligados diretamente a os átomos de nitrogênio e a os de carbono que conectam ambos anéis, de cada bipyridina apresentam cargas atômicas positivas. Mediante o estudo do mapa do Laplaciano é claro identificar as diferentes ligações covalentes que apresenta o complexo, que resultam em valores do laplaciano menores que zero tabela 21.

Tabela 24. Cargas atômicas determinadas para os modelos finais propostos A e B. Onde se observam as cargas e volumes atômicas, calculados por dois métodos o multipolo y mediante o uso da teoria quântica de átomos em molécula (QTAIM)s.

Modelo A					Modelo B				Modelo A					Modelo B			
Átomo	Multipolo	V (A ³)	QTAIM	V (A ³)	Multipolo	V (A ³)	QTAIM	V (A ³)	Átomo	Multipolo	V (A ³)	QTAIM	V (A ³)	Multipolo	V (A ³)	QTAIM	V (A ³)
Cu	+1,663	9,51	+1,648	9,49	+1,466	10,455	+1,463	7,182	C13	-0,279	14,05	-0,274	13,37	-0,268	14,214	-0,263	13,273
O1	-0,419	14,74	-0,425	14,03	-0,506	15,512	-0,508	14,325	C14	-0,169	13,71	-0,169	12,21	-0,261	14,125	-0,251	12,452
O2	-0,457	16,88	-0,472	16,78	-0,511	17,538	-0,522	17,216	C15	+0,705	9,00	+0,722	8,34	+0,433	9,573	+0,453	8,833
O3	-0,437	17,94	-0,475	16,72	-0,511	18,671	-0,542	16,905	C16	+0,556	9,38	+0,554	8,88	+0,372	9,639	+0,372	9,396
O4	-0,463	17,87	-0,474	15,05	-0,519	18,885	-0,526	15,081	C17	-0,063	13,79	-0,057	12,61	-0,121	14,107	-0,115	12,963
O5	-0,478	17,85	-0,504	16,47	-0,568	19,377	-0,583	17,073	C18	-0,270	14,01	-0,259	13,89	-0,248	14,196	-0,239	13,717
O6	-0,481	18,03	-0,522	15,83	-0,672	20,883	-0,703	17,700	C19	-0,100	13,75	-0,089	12,651	-0,134	14,013	-0,124	12,848
N1	-1,710	13,95	-1,709	13,32	-0,909	11,409	-0,912	10,974	C20	+0,594	11,21	+0,594	9,31	+0,218	12,174	+0,230	10,388
N2	-1,701	15,91	-1,701	15,37	-1,029	12,857	-1,035	12,774	H1	+0,124	7,00	+0,125	6,58	+0,129	6,666	+0,131	6,571
N3	-1,749	14,39	-1,743	13,61	-1,123	11,828	-1,122	11,537	H2	+0,153	6,91	+0,151	5,97	+0,237	6,070	+0,232	5,361
N4	-1,721	15,66	-1,718	15,28	-0,895	11,134	-0,896	12,134	H3	+0,147	6,03	+0,143	5,58	+0,146	6,219	+0,141	5,376
N5	+1,004	6,03	+0,983	6,29	+0,848	6,296	+0,827	6,339	H4	+0,193	5,92	+0,153	5,03	+0,214	5,789	+0,213	4,897
N6	+1,108	5,77	+1,098	5,36	+0,874	6,020	+0,870	5,505	H7	+0,122	7,66	+0,126	6,57	+0,139	7,645	+0,142	6,289
C1	+0,577	11,41	+0,581	11,25	+0,377	11,813	+0,375	11,818	H8	+0,393	3,83	+0,376	4,07	+0,274	5,300	+0,267	5,008
C2	-0,112	13,69	-0,115	12,74	-0,222	14,199	-0,223	13,381	H9	+0,188	7,96	0,192	7,39	+0,147	7,229	+0,146	6,873
C3	-0,276	13,69	-0,274	11,99	-0,234	13,733	-0,229	12,068	H10	+0,144	7,03	+0,151	6,07	+0,168	6,704	+0,173	5,909
C4	-0,094	13,53	-0,088	10,814	-0,135	13,741	-0,134	10,954	H11	+0,181	6,89	+0,176	7,19	+0,219	6,214	+0,215	6,341
C5	+0,608	8,99	+0,614	7,51	+0,2689	9,761	+0,270	8,386	H12	+0,231	7,90	+0,238	6,03	+0,211	6,624	+0,206	5,588
C6	+0,601	9,11	+0,601	8,24	+0,304	9,847	+0,309	8,778	H13	+0,165	8,26	+0,172	6,23	+0,173	8,124	+0,179	6,028
C7	-0,316	13,85	-0,316	13,64	-0,400	14,447	-0,398	13,899	H14	+0,158	6,99	+0,171	5,22	+0,143	7,019	+0,149	5,052
C8	-0,403	14,98	-0,401	14,57	-0,234	14,326	-0,232	13,839	H17	+0,139	7,34	0,142	6,18	+0,157	7,316	+0,162	5,979
C9	-0,252	14,41	-0,248	13,87	-0,259	14,327	-0,258	13,702	H18	+0,183	5,80	+0,189	5,14	+0,204	5,699	+0,199	4,739
C10	+0,576	11,21	+0,580	10,93	+0,538	11,139	+0,542	10,727	H19	+0,220	7,62	+0,228	7,41	+0,223	7,471	+0,231	7,279
C11	+0,522	11,51	+0,520	11,76	+0,476	11,922	+0,476	11,902	H20	+0,141	7,17	+0,151	5,90	+0,141	7,141	+0,146	5,825
C12	-0,193	14,38	-0,189	14,21	-0,104	14,666	-0,099	13,944									

Parte V
Conclusões

8. Conclusões

Seis estruturas cristalinas de complexos tipo $[ML_2(OXO)]Y$ foram reportadas, sendo sintetizados convencionalmente a partir de refluxo em solução de etanol e cristalizados por evaporação lenta de solvente, obtendo cristais de boa qualidade para o estudo estrutural **I-V**, mas apenas os cristais obtidos do complexo **VI** apresentaram a qualidade suficiente para o estudo de deformação de densidade eletrônica.

O estudo estrutural dos complexos **I**, **II** e **III**, correspondem a complexos de Ni^{2+} (d^8) nos quais é possível estabelecer geometrias octaédricas distorcidas nos três complexos com distâncias de ligação equivalentes entre o metal de transição e os seis átomos que integram a esfera de coordenação.

A estrutura dos complexos **IV** e **VI**, nas quais o átomo metálico é Cu^{2+} apresentam distorções do tipo Jahn-Teller características de complexos de metais d^9 . Para o complexo **V**, Cu^+ , foi determinada uma estrutura tetraédrica distorcida característica de complexos d^{10} . Nos seis complexos foram determinadas diferentes interações intermoleculares fracas que estabilizam suas estruturas cristalinas, sendo estas corroboradas, a partir dos estudos das superfícies de Hirshfeld de cada complexo.

O refinamento de deformação do complexo **VI**, na região da esfera de coordenação do Cu^{2+} , permitiu um estudo detalhado das interações Metal-Ligante, estabelecendo o caráter eletrostático neste tipo de ligação, conferida a partir dos parâmetros topológicos, para os quais a densidade ($\rho(r)$) dos seis pontos críticos,

da esfera de coordenação, Cu-O1, Cu-O2, Cu-N1, Cu-N2, Cu-N3 e Cu-N4 obtidos foram [0,463, 0,025, 0,677, 0,487, 0,719 e 0,648 e. Å⁻³], respetivamente. Os parâmetros do Laplaciano ($\nabla^2\rho(r)$) obtidos para os pontos críticos de ligação na esfera de coordenação mostram claras interações iônicas entre o metal e os ligantes.

Os pequenos valores obtidos destes dois parâmetros topológicos para a interação Cu-O2 sugerem que não se apresenta uma ligação química entre os átomos Cu e O2, embora disso é estabelecida geometria octaédrica do complexo **VI**, na qual a sexta direção do orbital, encontra-se na direção Cu-O2. O tipo de deformação da geometria octaédrica determinada para o complexo **VI**, foi do tipo compressão Jahn-Teller, determinada pelos valores obtidos da distribuição da população eletrônica do metal de transição e os parâmetros geométricos obtidos na análise estrutural.

Referencias

- Abramov, Y. A., Volkov, A., Wu, G. & Coppens, P. (2000). *Acta Crystallographica Section A* **56**, 585-591.
- Agilent (2014). CrysAlis PRO. Agilent Technologies Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England.
- Allen, F. H., Kennard, O., Watson, D. G., Brammer, L., Orpen, A. G. & Taylor, R. (1987). *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, S1-S19.
- Bader, R. F. W. (1994). *Atoms in Molecules a Quantum Theory*: Oxford.
- Bader, R. F. W. & Beddall, P. M. (1972). *Journal of Chemical Physics* **56**, 3320-&.
- Bader, R. F. W. & Essen, H. (1984). *Journal of Chemical Physics* **80**, 1943-1960.
- Ballhausen, C. J. (1979a). *Journal of Chemical Education* **56**, 215-218.
- Ballhausen, C. J. (1979b). *Journal of Chemical Education* **56**, 357-361.
- Carballo, R., Covelo, B., Vazquez-Lopez, E. M. & Garcia-Martinez, E. (2003). *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* **629**, 244-248.
- Cambridge Crystallographic Data Centre. ConQuest., Versão 5.32, **2015**, CCDC, 12 Union Road, Cambridge, Uk; <https://www.ccdc.cam.ac.uk/solutions/csdsystem/components/conquest/>
- Coppens, P. (1997). *X-Ray Charge Densities and Chemical Bonding*. New York.
- Csoregh, I., Finge, S. & Weber, E. (2003). *Structural Chemistry* **14**, 241-246.
- Dieng, M., Diouf, O., Gaye, M., Sall, A. S., Barry, A. H. & Weller, R. (2005). *Zeitschrift Fur Kristallographie-New Crystal Structures* **220**, 399-400.
- Farrugia, L. J. (2012). *Journal of Applied Crystallography* **45**, 849-854.
- Gao, S., Huo, L. H., Gu, C. S., Zhao, H. & Ng, S. W. (2004). *Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online* **60**, M1487-M1489.
- Gu, Y. L., Kar, T. & Scheiner, S. (1999). *Journal of the American Chemical Society* **121**, 9411-9422.
- Hathaway, B. J., Ray, N., Kennedy, D., O'Brien, N. & Murphy, B. (1980). *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **36**, 1371-1377.
- Hirshfeld, F. L. (1977). *Theoretica Chimica Acta* **44**, 129-138.
- Holz, R. C., Evdokimov, E. A. & Gobena, F. T. (1996). *Inorganic Chemistry* **35**, 3808-3814.
- Howarth, O. (1973). *Theory of Spectroscopy an elementary introduction*. London.
- Kauffman, G. B. (1994). *Coordination Chemistry: a Century of Progress* **565**, 3-33.
- Kojic-Prodic, B. (2015). *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering* **34**, 19-32.

- Macchi, P. (2013). *Crystallography Reviews* **19**, 58-101.
- Macrae, C. F., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G.P., Taylor, R., Towler, M., van de Streek, J. (2006). *J. Appl. Cryst.* **39**, 453-457.
- Orpen, A. G., Brammer, L., Allen, F. H., Kennard, O., Watson, D. G. & Taylor, R. (1989). *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, S1-S83.
- Paturle, A. & Coppens, P. (1988). *Acta Crystallographica Section A* **44**, 6-7.
- Rahm, M., Hoffmann, R. & Ashcroft, N. W. (2016). *Chemistry-a European Journal* **22**, 14625-14632.
- Rius, J. (2014). *Iucrj* **1**, 291-304.
- Sharma, R. P., Singh, A., Venugopalan, P. & Harrison, W. T. A. (2011). *Journal of Molecular Structure* **994**, 6-12.
- Sharma, R. P., Singh, A., Venugopalan, P., Rodriguez-Dieguez, A. & Salas, J. M. (2013). *Journal of Molecular Structure* **1033**, 208-214.
- Sheldrick, G. (1984). *Acta Crystallographica Section A* **40**, C440-C440.
- Sheldrick, G. M. SHELXTL Version 2014/7. <http://shelx.uni-ac.gwdg.de/SHELX/index.php>.
- Sheldrick, G. M. (2015). *Acta Cryst.* **C71**, 3-8.
- Simmons, C. J., Alcock, N. W., Seff, K., Fitzgerald, W. & Hathaway, B. J. (1985). *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **41**, 42-46.
- Spackman, M. A. & Byrom, P. G. (1997). *Chemical Physics Letters* **267**, 215-220.
- Spackman, M. A. & Jayatilaka, D. (2009). *Crystengcomm* **11**, 19-32.
- Terwilliger, T. C. & Eisenberg, D. (1983). *Acta Crystallographica Section A* **39**, 813-817.
- Terwilliger, T. C., Kim, S. H. & Eisenberg, D. (1987). *Acta Crystallographica Section A* **43**, 1-5.
- Toledo-Pereyra, L. H. (2009). *Journal of Investigative Surgery* **22**, 327-332.
- Volkov, A., Abramov, Y. A. & Coppens, P. (2001). *Acta Crystallographica Section A* **57**, 272-282.
- Volkov, A.; Macchi, P.; Farrugia, L. J.; Gatti, C.; Mallinson, P.; Richter, T.; Koritsanszky, T. (2006). A Computer Program Package for Multipole Refinement, Topological Analysis of Charge Densities and Evaluation of Intermolecular Interaction Energies from Experimental and Theoretical Structure Factors; University at Buffalo, State University of New York: New York.
- Watkin, D. (2008). *Journal of Applied Crystallography* **41**, 491-522.
- Woolfson (1997). *An introduction to X-ray Crystallography*. Cambridge: Cambridge University.
- Woolfson, M. M. (1971). *Reports on Progress in Physics* **34**, 369-&.

Apêndice

Tabela A1. Detalhes cristalográficos da coleta e do refinamento estrutural I-VI

	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)
Crystal data						
Chemical formula	C ₂₂ H ₁₉ N ₄ NiO ₂ ·BF ₄	C ₂₆ H ₁₉ N ₄ NiO ₂ ·BF ₄	C ₂₆ H ₂₇ BF ₄ N ₄ NiO ₂	C ₃₄ H ₃₅ BCuF ₄ N ₄ O ₂	C ₂₄ H ₂₇ BCuF ₄ N ₄ O ₂	C ₂₀ H ₁₆ CuN ₆ O ₆
<i>M_r</i>	516,93	564,97	573,03	682,01	553,84	499,93
Crystal system, space group	Monoclinic, <i>P2/c</i>	Monoclinic, <i>P2₁/c</i>	Monoclinic, <i>P2₁/n</i>	Monoclinic, <i>P2₁/c</i>	Monoclinic, <i>P2₁/a</i>	Monoclinic, <i>P2₁/n</i>
Temperature (K)	190	190	190	190	190	110
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	9,2539 (5), 8,3617 (3), 14,7001 (6)	9,4358 (4), 15,7802 (4), 16,2583 (5)	14,0605 (3), 9,6972 (2), 19,8856 (5)	8,0617 (4), 23,2892 (12), 16,4682 (7)	8,8692 (3), 21,6559 (7), 12,1631 (4)	11,2784 (4), 12,1198 (4), 14,886 (4)
β (°)	103,361 (5)	103,328 (4)	102,110 (2)	94,363 (5)	95,428 (3)	97,98
<i>V</i> (Å ³)	1106,68 (9)	2355,64 (14)	2651,01 (10)	3083,0 (3)	2325,70 (13)	2015,17 (10)
<i>Z</i>	2	4	4	4	4	4
Radiation type	Mo <i>K</i> α	Mo <i>K</i> α	Mo <i>K</i> α	Mo <i>K</i> α	Mo <i>K</i> α	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	0,94	0,89	0,79	0,77	1,00	1,14
No. measured, independent, observed [<i>I</i> > 2s(<i>I</i>)] reflections	8989, 2780, 2436	18560, 5665, 4749	57011, 9584, 6976	25642, 7710, 5422	50620, 8250, 6687	108763, 16999, 12848
<i>R</i> _{int}	0,054	0,029	0,082	0,048	0,034	0,036
(sen θ / <i>l</i>) _{max} (Å ⁻¹)	0,695	0,693	0,779	0,695	0,762	1,005
Refinement						
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2s(<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0,046, 0,134, 1,08	0,036, 0,094, 1,03	0,067, 0,231, 1,06	0,054, 0,154, 1,00	0,043, 0,128, 1,05	0,035, 0,099, 1,03
No. of reflections	2780	5665	9584	7710	8250	16999
No. of parameters	156	343	344	416	308	298
(Δ / <i>s</i>) _{max}	0,001	0,001	1,978	1,286	0,004	0,004
$\Delta\rho$ _{max} , $\Delta\rho$ _{min} (e Å ⁻³)	0,82 -0,4	0,51-0,52	1,08-0,92	1,26-0,46	0,82-0,59	0,64-0,91
Diffractionmeter	Xcalibur, Atlas, Gemini ultra diffractometer			Multi-scan <i>CrysAlis PRO</i> , Agilent Technologies, Version 1.171.35.21 (release 20-01-2012 <i>CrysAlis171 .NET</i>) (compiled Jan 23 2012, 18:06:46)		

Tabela A2. Coordenadas atômicas fracionárias e parâmetros de deslocamento isotrópicos (U_{iso}/A^2) ou equivalentes (U_{eq}/A^2) para átomos de I.

	X	y	Z	U_{iso}^*/U_{eq}		X	y	Z	U_{iso}^*/U_{eq}
Ni1	0.5	0.52036 (4)	0.75	0.02896 (16)	H12C	0.4749	0.0112	0.806	0.114*
N2	0.3503 (2)	0.5325 (2)	0.83365 (14)	0.0335 (4)	F2	0.9496 (3)	0.1227 (3)	0.8123 (2)	0.1025 (8)
N1	0.6078 (2)	0.6789 (2)	0.85138 (12)	0.0306 (4)	F1	1.1108 (5)	-0.0623 (5)	0.7997 (2)	0.1492 (17)
O1	0.4133 (2)	0.3046 (2)	0.68529 (11)	0.0405 (4)	B1	1	0.0271 (7)	0.75	0.0644 (14)
C5	0.5356 (3)	0.7090 (3)	0.91922 (15)	0.0323 (5)	H2	0.9005	0.8888	0.9333	0.058*
C6	0.3878 (3)	0.6305 (3)	0.90739 (15)	0.0332 (5)	C9	0.1241 (4)	0.4708 (4)	0.8776 (2)	0.0542 (8)
C4	0.5968 (3)	0.8059 (3)	0.99508 (17)	0.0422 (6)	H9	0.0354	0.414	0.8667	0.065*
H4	0.5455	0.8249	1.0415	0.051*	C3	0.7352 (4)	0.8740 (3)	1.0008 (2)	0.0524 (7)
C10	0.2212 (3)	0.4524 (3)	0.81920 (19)	0.0433 (6)	H3	0.7781	0.9392	1.051	0.063*
H10	0.1963	0.3827	0.7687	0.052*	C8	0.1612 (3)	0.5744 (4)	0.9517 (2)	0.0541 (7)
C1	0.7415 (3)	0.7455 (3)	0.85778 (18)	0.0399 (5)	H8	0.0963	0.5906	0.9906	0.065*
H1	0.7916	0.7249	0.811	0.048*	C12	0.5	0.0495 (5)	0.75	0.0762 (18)
C11	0.5	0.2295 (4)	0.75	0.0421 (8)	H12A	0.4282	0.0112	0.6964	0.114*
C7	0.2955 (3)	0.6547 (3)	0.96832 (17)	0.0432 (6)	H12B	0.5969	0.0112	0.7476	0.114*
C2	0.8079 (3)	0.8438 (3)	0.9312 (2)	0.0487 (7)	H7	0.3232	0.7233	1.0192	0.052*

Tabela A3. Parâmetros de deslocamento atômico anisotrópicos (\AA^2) para I

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ni1	0.0347 (3)	0.0262 (2)	0.0240 (2)	0	0.00293 (16)	0
N1	0.0353 (10)	0.0259 (8)	0.0285 (9)	0.0001 (7)	0.0028 (7)	0.0000 (7)
N2	0.0361 (11)	0.0338 (10)	0.0291 (9)	-0.0017 (7)	0.0044 (8)	0.0030 (7)
O1	0.0565 (11)	0.0329 (8)	0.0271 (8)	-0.0059 (7)	-0.0008 (7)	-0.0003 (7)
C1	0.0385 (13)	0.0372 (12)	0.0420 (13)	-0.0029 (9)	0.0053 (10)	0.0003 (10)
C2	0.0430 (15)	0.0448 (14)	0.0525 (15)	-0.0091 (11)	-0.0011 (12)	-0.0043 (12)
C3	0.0616 (18)	0.0423 (14)	0.0429 (14)	-0.0051 (12)	-0.0093 (12)	-0.0103 (11)
C4	0.0531 (15)	0.0383 (12)	0.0317 (12)	0.0036 (11)	0.0026 (10)	-0.0051 (10)
C5	0.0397 (12)	0.0264 (10)	0.0271 (10)	0.0036 (8)	0.0003 (8)	0.0018 (8)
C6	0.0355 (12)	0.0328 (11)	0.0296 (10)	0.0053 (8)	0.0039 (8)	0.0064 (9)
C7	0.0483 (15)	0.0490 (14)	0.0332 (12)	0.0053 (11)	0.0109 (10)	0.0036 (10)
C8	0.0478 (16)	0.0710 (19)	0.0496 (16)	0.0050 (14)	0.0237 (13)	0.0130 (15)
C9	0.0410 (15)	0.070 (2)	0.0512 (17)	-0.0069 (13)	0.0104 (13)	0.0137 (14)
C10	0.0398 (14)	0.0474 (14)	0.0406 (13)	-0.0073 (11)	0.0047 (10)	0.0046 (11)
C11	0.067 (2)	0.0292 (16)	0.0281 (15)	0	0.0067 (15)	0
C12	0.131 (5)	0.0296 (19)	0.054 (3)	0	-0.006 (3)	0
B1	0.072 (4)	0.053 (3)	0.065 (3)	0	0.009 (3)	0
F1	0.190 (4)	0.152 (3)	0.0754 (18)	0.107 (3)	-0.031 (2)	-0.0262 (19)
F2	0.104 (2)	0.0871 (18)	0.122 (2)	0.0139 (14)	0.0392 (16)	-0.0133 (15)

Tabela A4. Coordenadas atômicas fracionárias e parâmetros de deslocamento isotrópicos (U_{iso}/A^2) ou equivalentes (U_{eq}/A^2) para átomos de II.

	X	y	Z	U_{iso}^*/U_{eq}		X	y	Z	U_{iso}^*/U_{eq}
Ni1	0.52513 (3)	0.94276 (2)	0.75901 (2)	0.02116 (8)	H3	0.4047	1.1677	1.0149	0.038*
O1	0.66956 (17)	0.85661 (9)	0.83394 (8)	0.0291 (3)	C13	0.8351 (2)	1.00501 (15)	0.75967 (14)	0.0346 (5)
O2	0.56830 (16)	0.82954 (9)	0.70179 (8)	0.0291 (3)	H13	0.8669	0.9744	0.8094	0.041*
C11	0.2994 (2)	0.93684 (12)	0.85135 (11)	0.0219 (4)	C19	0.4427 (2)	1.09578 (12)	0.53824 (12)	0.0263 (4)
N4	0.40810 (18)	1.00685 (10)	0.65414 (9)	0.0215 (3)	C8	0.1025 (3)	0.84045 (14)	0.84965 (13)	0.0337 (5)
N1	0.49708 (18)	1.02991 (10)	0.84877 (10)	0.0221 (3)	H8	0.0225	0.8223	0.8693	0.04*
C23	0.4956 (2)	1.05123 (11)	0.61390 (11)	0.0216 (4)	C9	0.1456 (3)	0.79678 (14)	0.78709 (14)	0.0341 (5)
C24	0.6493 (2)	1.05036 (11)	0.65115 (12)	0.0220 (4)	H9	0.0938	0.7494	0.7629	0.041*
C4	0.3408 (2)	1.06098 (12)	0.94484 (12)	0.0262 (4)	C25	0.6517 (2)	0.80755 (12)	0.77109 (12)	0.0256 (4)
N2	0.34391 (19)	0.89179 (10)	0.79076 (9)	0.0229 (3)	C2	0.5449 (3)	1.14961 (13)	0.94130 (14)	0.0320 (5)
N3	0.69416 (19)	1.00580 (10)	0.72380 (10)	0.0246 (3)	H2	0.6041	1.1959	0.9609	0.038*
C10	0.2682 (2)	0.82372 (13)	0.75949 (13)	0.0295 (4)	C16	0.7455 (2)	1.09430 (12)	0.61224 (13)	0.0269 (4)
H10	0.2976	0.7927	0.7177	0.035*	C17	0.6877 (3)	1.13771 (13)	0.53411 (13)	0.0334 (5)
C1	0.5764 (2)	1.09735 (12)	0.87820 (13)	0.0273 (4)	H17	0.7508	1.1662	0.5073	0.04*
H1	0.6563	1.1105	0.8561	0.033*	C5	0.2192 (3)	1.03501 (15)	0.97724 (13)	0.0330 (5)
C12	0.3812 (2)	1.01150 (11)	0.88224 (11)	0.0209 (4)	H5	0.1916	1.0676	1.0186	0.04*
C18	0.5438 (3)	1.13792 (13)	0.49895 (13)	0.0326 (5)	C26	0.7263 (3)	0.72315 (13)	0.77807 (15)	0.0371 (5)
H18	0.5095	1.1661	0.448	0.039*	H26A	0.7005	0.6945	0.7246	0.056*
C7	0.1804 (2)	0.91306 (13)	0.88406 (12)	0.0267 (4)	H26B	0.8299	0.7313	0.7937	0.056*
C21	0.2040 (3)	1.05125 (13)	0.54600 (13)	0.0323 (5)	H26C	0.6963	0.6896	0.8203	0.056*
H21	0.1037	1.0506	0.5247	0.039*	C20	0.2913 (3)	1.09549 (13)	0.50514 (12)	0.0309 (5)
C6	0.1438 (3)	0.96417 (15)	0.94905 (13)	0.0336 (5)	H20	0.2511	1.1252	0.4559	0.037*
H6	0.0665	0.9481	0.9722	0.04*	F1	0.04288 (19)	0.65901 (11)	1.08464 (11)	0.0632 (5)
C22	0.2657 (2)	1.00678 (13)	0.62013 (12)	0.0274 (4)	F4	-0.0929 (2)	0.76637 (14)	1.10928 (12)	0.0753 (6)
H22	0.2048	0.976	0.6466	0.033*	F2	0.1337 (2)	0.79010 (13)	1.09199 (13)	0.0772 (6)
C3	0.4275 (3)	1.13252 (13)	0.97388 (13)	0.0320 (5)	F3	-0.0468 (2)	0.75140 (15)	0.98163 (10)	0.0869 (7)

Tabela A5. Parâmetros de deslocamento atômico anisotrópicos (Å^2) para II

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}		U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ni1	0.02309 (15)	0.02246 (13)	0.01809 (12)	0.00059 (10)	0.00510 (9)	0.00192 (9)	C20	0.0417 (13)	0.0247 (9)	0.0212 (9)	0.0075 (9)	-0.0031 (9)	0.0000 (8)
O1	0.0369 (9)	0.0274 (7)	0.0206 (6)	0.0018 (6)	0.0021 (6)	0.0017 (6)	C21	0.0299 (12)	0.0312 (10)	0.0302 (10)	0.0072 (9)	-0.0044 (9)	-0.0045 (9)
O2	0.0336 (9)	0.0325 (7)	0.0192 (6)	0.0071 (6)	0.0021 (6)	-0.0002 (6)	C22	0.0262 (11)	0.0269 (9)	0.0284 (9)	0.0019 (8)	0.0048 (8)	-0.0029 (8)
N1	0.0222 (9)	0.0208 (7)	0.0226 (7)	-0.0010 (6)	0.0034 (6)	0.0008 (6)	C23	0.0281 (11)	0.0180 (8)	0.0189 (8)	0.0030 (7)	0.0055 (7)	-0.0019 (7)
N2	0.0262 (9)	0.0230 (7)	0.0190 (7)	-0.0025 (6)	0.0044 (6)	0.0007 (6)	C24	0.0263 (11)	0.0193 (8)	0.0215 (8)	0.0023 (7)	0.0079 (8)	-0.0015 (7)
N3	0.0221 (9)	0.0278 (8)	0.0237 (8)	0.0033 (7)	0.0052 (7)	0.0037 (7)	C25	0.0272 (11)	0.0255 (9)	0.0239 (9)	0.0001 (8)	0.0057 (8)	0.0026 (8)
N4	0.0214 (9)	0.0219 (7)	0.0208 (7)	0.0020 (6)	0.0039 (6)	-0.0013 (6)	C26	0.0412 (14)	0.0271 (10)	0.0380 (12)	0.0061 (9)	-0.0012 (10)	0.0017 (9)
C1	0.0253 (11)	0.0237 (9)	0.0317 (10)	-0.0028 (8)	0.0043 (8)	0.0011 (8)	B1	0.0282 (14)	0.0513 (15)	0.0291 (12)	-0.0051 (11)	0.0064 (10)	0.0065 (11)
C2	0.0345 (13)	0.0221 (9)	0.0353 (11)	-0.0014 (8)	-0.0001 (9)	-0.0047 (8)	F1	0.0571 (11)	0.0512 (9)	0.0699 (11)	0.0034 (8)	-0.0090 (9)	-0.0069 (8)
C3	0.0379 (13)	0.0273 (10)	0.0289 (10)	0.0064 (9)	0.0036 (9)	-0.0062 (8)	F2	0.0562 (12)	0.0803 (13)	0.0837 (13)	-0.0369 (10)	-0.0072 (10)	0.0159 (10)
C4	0.0264 (11)	0.0279 (9)	0.0220 (9)	0.0069 (8)	0.0010 (8)	0.0006 (8)	F3	0.0805 (15)	0.139 (2)	0.0334 (8)	-0.0341 (14)	-0.0029 (9)	0.0283 (10)
C5	0.0325 (13)	0.0415 (12)	0.0268 (10)	0.0073 (10)	0.0106 (9)	-0.0033 (9)	F4	0.0628 (12)	0.0987 (15)	0.0724 (12)	0.0246 (11)	0.0320 (10)	-0.0012 (11)
C6	0.0261 (12)	0.0481 (12)	0.0289 (10)	0.0009 (10)	0.0111 (9)	0.0036 (10)	C9	0.0381 (13)	0.0303 (10)	0.0314 (10)	-0.0138 (9)	0.0027 (9)	0.0017 (9)
C7	0.0239 (11)	0.0338 (10)	0.0216 (9)	-0.0010 (8)	0.0035 (8)	0.0071 (8)	C8	0.0287 (12)	0.0393 (11)	0.0323 (11)	-0.0100 (9)	0.0052 (9)	0.0097 (9)

Tabela A6. Coordenadas atômicas fracionárias e parâmetros de deslocamento isotrópicos (U_{iso}/A^2) ou equivalentes (U_{eq}/A^2) para átomos de III

	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}		x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}		x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}
Ni1	0.75513 (2)	0.30399 (3)	0.57923 (2)	0.04192 (13)	C20	0.5963 (4)	0.5146 (5)	0.7166 (2)	0.0921 (14)	H26A	0.5794	-0.0229	0.643	0.142*
N2	0.80905 (16)	0.1506 (3)	0.52152 (12)	0.0491 (5)	H20	0.5858	0.5094	0.7612	0.11*	H26B	0.4984	0.0859	0.6148	0.142*
O2	0.60996 (15)	0.2223 (2)	0.54518 (11)	0.0524 (4)	C14	0.7871 (3)	-0.0492 (5)	0.4509 (2)	0.0850 (12)	H26C	0.5313	-0.0195	0.5644	0.142*
O1	0.71209 (14)	0.1331 (2)	0.63249 (10)	0.0535 (4)	H14	0.7548	-0.094	0.4113	0.102*	B1	0.6300 (3)	0.7163 (6)	0.2204 (3)	0.0773 (12)
N3	0.73964 (16)	0.4735 (2)	0.51490 (11)	0.0487 (5)	C13	0.8586 (4)	-0.1142 (4)	0.4954 (3)	0.0942 (14)	F1	0.6874 (3)	0.6070 (4)	0.2375 (2)	0.1493 (16)
N1	0.90030 (16)	0.3036 (2)	0.62702 (12)	0.0476 (5)	H13	0.873	-0.2057	0.4876	0.113*	F3	0.5801 (4)	0.7103 (5)	0.1555 (2)	0.180 (2)
N4	0.68448 (16)	0.4435 (2)	0.63353 (12)	0.0491 (5)	C19	0.5410 (4)	0.6021 (6)	0.6704 (3)	0.0985 (15)	F4	0.6706 (6)	0.8198 (4)	0.2372 (6)	0.364 (8)
C5	0.9412 (2)	0.1803 (3)	0.61792 (15)	0.0505 (6)	H19	0.4914	0.653	0.683	0.118*	F2	0.5613 (5)	0.7093 (12)	0.2498 (4)	0.342 (7)
C10	0.6595 (2)	0.5450 (3)	0.52117 (15)	0.0524 (6)	C16	0.6441 (4)	0.6377 (5)	0.4088 (2)	0.0867 (12)	C23	0.8735 (3)	0.4302 (5)	0.4576 (2)	0.0774 (10)
C6	0.8843 (2)	0.0897 (3)	0.56323 (16)	0.0534 (6)	H16	0.6098	0.6876	0.3716	0.104*	H23A	0.8921	0.4524	0.4151	0.116*
C4	1.0331 (2)	0.1456 (4)	0.65357 (18)	0.0634 (7)	C25	0.6295 (2)	0.1362 (3)	0.59263 (15)	0.0535 (6)	H23B	0.9215	0.4651	0.4954	0.116*
H4	1.0589	0.0589	0.6484	0.076*	C22	0.6849 (3)	0.1588 (5)	0.41471 (18)	0.0736 (9)	H23C	0.8689	0.3319	0.4617	0.116*
C9	0.63190 (19)	0.5325 (3)	0.58845 (16)	0.0528 (6)	H22A	0.6584	0.0988	0.377	0.11*	C26	0.5527 (3)	0.0358 (5)	0.6048 (3)	0.0950 (14)
C11	0.7772 (2)	0.4942 (3)	0.45860 (15)	0.0594 (7)	H22B	0.6342	0.1868	0.4375	0.11*	C12	0.9112 (3)	-0.0455 (4)	0.5529 (2)	0.0774 (10)
C7	0.7619 (2)	0.0844 (4)	0.46430 (17)	0.0617 (7)	H22C	0.7125	0.2387	0.3977	0.11*	H12	0.9621	-0.0882	0.5832	0.093*
C3	1.0864 (2)	0.2424 (5)	0.69740 (18)	0.0689 (9)	C21	0.7305 (4)	0.3401 (5)	0.74778 (18)	0.0840 (12)	C15	0.7286 (3)	0.5738 (5)	0.4046 (2)	0.0786 (11)
H3	1.1482	0.2208	0.7224	0.083*	H21A	0.7101	0.3436	0.7909	0.126*	H15	0.7539	0.5837	0.3653	0.094*
C1	0.9531 (2)	0.3995 (3)	0.66790 (15)	0.0566 (6)	H21B	0.7245	0.2474	0.7305	0.126*	C17	0.6094 (3)	0.6283 (4)	0.4682 (2)	0.0724 (9)
C2	1.0476 (2)	0.3691 (4)	0.70340 (16)	0.0683 (9)	H21C	0.797	0.3692	0.7543	0.126*	H17	0.5539	0.6762	0.4731	0.087*
H2	1.084	0.4357	0.7312	0.082*	C24	0.9087 (3)	0.5370 (4)	0.6728 (2)	0.0807 (11)	H18	0.5234	0.6758	0.5737	0.094*
C8	0.6683 (3)	0.4328 (4)	0.69782 (17)	0.0658 (8)	H24A	0.9539	0.5946	0.7034	0.121*	H24C	0.8504	0.5268	0.6902	0.121*
C18	0.5588 (3)	0.6146 (4)	0.6054 (2)	0.0787 (10)	H24B	0.8933	0.5786	0.628	0.121*	F2	0.5613 (5)	0.7093 (12)	0.2498 (4)	0.342 (7)

Tabela A7. Parâmetros de deslocamento atômico anisotrópicos (Å^2) para III

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}		U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ni1	0.03780 (18)	0.04321 (19)	0.04533 (19)	-0.00530 (10)	0.01006 (12)	-0.00336 (11)	C22	0.0622 (18)	0.097 (3)	0.0583 (17)	-0.0226 (18)	0.0053 (14)	-0.0167 (17)
N2	0.0467 (11)	0.0515 (11)	0.0515 (11)	-0.0070 (9)	0.0157 (9)	-0.0082 (9)	C21	0.114 (3)	0.088 (3)	0.0501 (16)	-0.019 (2)	0.0173 (19)	-0.0035 (17)
O2	0.0459 (10)	0.0542 (10)	0.0571 (11)	-0.0058 (8)	0.0111 (8)	0.0007 (8)	C24	0.070 (2)	0.0615 (19)	0.102 (3)	-0.0174 (16)	-0.0029 (19)	-0.0246 (19)
O1	0.0514 (10)	0.0534 (11)	0.0554 (10)	-0.0067 (8)	0.0105 (8)	0.0033 (8)	C23	0.0644 (19)	0.100 (3)	0.076 (2)	-0.0198 (19)	0.0334 (16)	0.004 (2)
N3	0.0456 (10)	0.0511 (11)	0.0498 (11)	-0.0118 (9)	0.0109 (8)	0.0012 (9)	C26	0.077 (2)	0.095 (3)	0.108 (3)	-0.044 (2)	0.009 (2)	0.022 (3)
N1	0.0402 (10)	0.0498 (12)	0.0521 (11)	-0.0072 (8)	0.0081 (8)	-0.0029 (8)	B1	0.058 (2)	0.087 (3)	0.083 (3)	0.0071 (19)	0.0055 (19)	0.026 (2)
N4	0.0494 (11)	0.0487 (11)	0.0516 (11)	-0.0074 (9)	0.0162 (9)	-0.0088 (9)	F1	0.164 (3)	0.105 (2)	0.148 (3)	0.053 (2)	-0.037 (3)	0.006 (2)
C5	0.0408 (12)	0.0565 (14)	0.0559 (14)	-0.0030 (10)	0.0144 (10)	0.0039 (11)	F3	0.202 (5)	0.153 (4)	0.141 (3)	-0.008 (3)	-0.063 (3)	0.026 (3)
C10	0.0474 (13)	0.0444 (12)	0.0624 (15)	-0.0076 (10)	0.0047 (11)	0.0016 (11)	F4	0.233 (7)	0.072 (2)	0.642 (18)	-0.008 (3)	-0.242 (10)	-0.030 (5)
C6	0.0474 (13)	0.0516 (14)	0.0661 (16)	-0.0031 (10)	0.0232 (11)	-0.0066 (12)	F2	0.222 (7)	0.607 (17)	0.239 (7)	0.199 (9)	0.143 (6)	0.269 (9)
C4	0.0450 (13)	0.0742 (19)	0.0728 (19)	0.0063 (13)	0.0166 (13)	0.0167 (16)	C15	0.088 (3)	0.085 (3)	0.0615 (18)	-0.025 (2)	0.0124 (17)	0.0160 (18)
C9	0.0451 (12)	0.0462 (13)	0.0689 (16)	-0.0075 (10)	0.0161 (11)	-0.0134 (12)	C17	0.0620 (18)	0.0605 (18)	0.089 (2)	-0.0001 (14)	0.0026 (16)	0.0122 (17)
C11	0.0609 (16)	0.0645 (17)	0.0542 (14)	-0.0223 (13)	0.0153 (12)	0.0014 (12)	C20	0.104 (3)	0.105 (3)	0.081 (3)	-0.010 (3)	0.053 (2)	-0.037 (2)
C7	0.0612 (16)	0.0650 (18)	0.0634 (16)	-0.0170 (13)	0.0230 (13)	-0.0172 (14)	C14	0.089 (3)	0.075 (2)	0.095 (3)	-0.018 (2)	0.029 (2)	-0.038 (2)
C3	0.0459 (14)	0.097 (3)	0.0619 (17)	-0.0029 (16)	0.0064 (12)	0.0162 (18)	C13	0.103 (3)	0.062 (2)	0.126 (4)	-0.003 (2)	0.042 (3)	-0.032 (2)
C1	0.0485 (13)	0.0644 (17)	0.0556 (14)	-0.0171 (12)	0.0080 (11)	-0.0044 (12)	C19	0.089 (3)	0.102 (3)	0.116 (4)	0.014 (3)	0.047 (3)	-0.036 (3)
C2	0.0541 (16)	0.091 (2)	0.0560 (16)	-0.0254 (16)	0.0020 (12)	0.0020 (16)	C16	0.092 (3)	0.084 (3)	0.075 (2)	-0.014 (2)	-0.004 (2)	0.028 (2)
C8	0.078 (2)	0.0663 (18)	0.0578 (16)	-0.0186 (15)	0.0249 (14)	-0.0180 (14)	C25	0.0493 (13)	0.0542 (15)	0.0581 (14)	-0.0122 (11)	0.0134 (11)	-0.0024 (12)
C18	0.065 (2)	0.070 (2)	0.104 (3)	0.0076 (16)	0.0228 (19)	-0.021 (2)	C12	0.072 (2)	0.0595 (18)	0.103 (3)	0.0057 (16)	0.025 (2)	-0.0124 (19)

Tabela A8. Coordenadas atômicas fracionárias e parâmetros de deslocamento isotrópicos (U_{iso}/A^2) ou equivalentes (U_{eq}/A^2) para átomos de IV.

	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}		x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}		x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}
O1	0.1464 (3)	0.44874 (9)	0.69559 (12)	0.0281 (5)	C3	0.6485 (4)	0.59891 (14)	0.96479 (17)	0.0267 (6)	H12	0.3574	0.3728	0.7431	0.033*
O2	0.0210 (3)	0.45118 (11)	0.81043 (14)	0.0435 (6)	C27	-0.1003 (4)	0.62443 (12)	0.70573 (17)	0.0235 (6)	C11	0.5506 (4)	0.34475 (13)	0.81727 (19)	0.0302 (7)
C55	0.0309 (4)	0.43253 (14)	0.74046 (19)	0.0305 (7)	N6	0.4387 (3)	0.53489 (10)	0.65489 (14)	0.0227 (5)	C16	0.5173 (5)	0.69544 (15)	0.9318 (2)	0.0391 (8)
C77	-0.0884 (5)	0.38902 (17)	0.7034 (3)	0.0492 (10)	C25	0.2005 (3)	0.59646 (12)	0.64776 (16)	0.0192 (5)	H16A	0.4277	0.7104	0.8963	0.059*
H77A	-0.0599	0.3802	0.6492	0.074*	C18	0.6512 (4)	0.54383 (13)	0.56017 (18)	0.0269 (6)	H16B	0.4972	0.7037	0.9873	0.059*
H77B	-0.0824	0.3547	0.7358	0.074*	C23	0.1683 (4)	0.66766 (13)	0.54012 (18)	0.0267 (6)	H16C	0.6199	0.713	0.9191	0.059*
H77C	-0.1993	0.4042	0.7013	0.074*	H23	0.1067	0.6969	0.5139	0.032*	C13	0.5408 (5)	0.28404 (15)	0.7847 (2)	0.0431 (9)
F1	0.1746 (3)	0.73749 (11)	0.38082 (17)	0.0674 (7)	C7	0.7771 (4)	0.44376 (14)	0.96808 (19)	0.0307 (7)	H13A	0.4504	0.2811	0.7434	0.065*
F2	0.0460 (4)	0.82472 (11)	0.37190 (17)	0.0799 (9)	H7	0.854	0.4198	0.996	0.037*	H13B	0.6431	0.2745	0.7617	0.065*
F4	-0.0227 (7)	0.75420 (14)	0.2817 (2)	0.142 (2)	C20	0.4147 (4)	0.60708 (12)	0.54872 (16)	0.0224 (6)	H13C	0.5225	0.258	0.8283	0.065*
F3	-0.0857 (4)	0.74753 (17)	0.4085 (3)	0.1158 (14)	C32	0.8142 (4)	0.52070 (16)	0.5353 (2)	0.0361 (8)	C15	0.7690 (4)	0.62708 (16)	1.0266 (2)	0.0365 (8)
Cu1	0.29262 (4)	0.50285 (2)	0.75700 (2)	0.02222 (12)	H32A	0.8513	0.4902	0.5714	0.054*	H15A	0.8426	0.5986	1.0514	0.055*
N4	0.1508 (3)	0.56781 (10)	0.71359 (14)	0.0209 (5)	H32B	0.7995	0.5063	0.4806	0.054*	H15B	0.8326	0.6554	1.0002	0.055*
N2	0.4375 (3)	0.43975 (11)	0.80434 (14)	0.0239 (5)	H32C	0.8956	0.5509	0.5379	0.054*	H15C	0.7087	0.6452	1.0677	0.055*
N1	0.4260 (3)	0.54917 (11)	0.84474 (14)	0.0238 (5)	C10	0.6688 (4)	0.36214 (14)	0.8775 (2)	0.0313 (7)	C31	0.6305 (5)	0.61562 (16)	0.4452 (2)	0.0405 (9)
C26	-0.0493 (4)	0.65532 (12)	0.64043 (17)	0.0232 (6)	C4	0.6561 (4)	0.53932 (13)	0.94775 (17)	0.0249 (6)	H31A	0.5553	0.6454	0.4257	0.061*
C21	0.3563 (3)	0.57903 (12)	0.61706 (16)	0.0203 (6)	C30	-0.1540 (4)	0.70408 (14)	0.6053 (2)	0.0328 (7)	H31B	0.7384	0.6318	0.4592	0.061*
C2	0.5286 (4)	0.63164 (13)	0.92052 (18)	0.0274 (6)	H30A	-0.1013	0.7208	0.5607	0.049*	H31C	0.6385	0.5872	0.4036	0.061*
C1	0.4197 (4)	0.60466 (13)	0.86255 (17)	0.0267 (6)	H30B	-0.2619	0.6899	0.5863	0.049*	C14	0.7997 (5)	0.32155 (16)	0.9131 (3)	0.0459 (9)
H1	0.338	0.6269	0.8348	0.032*	H30C	-0.1657	0.7326	0.6466	0.049*	H14A	0.8701	0.3411	0.9538	0.069*
C28	0.0051 (4)	0.58167 (13)	0.74045 (17)	0.0243 (6)	C6	0.7717 (4)	0.49979 (14)	0.98921 (18)	0.0297 (7)	H14B	0.7473	0.2895	0.9374	0.069*
H28	-0.0293	0.5618	0.7851	0.029*	H6	0.8443	0.5132	1.0316	0.036*	H14C	0.8654	0.3081	0.8708	0.069*
C8	0.6673 (4)	0.42024 (13)	0.90368 (18)	0.0266 (6)	C22	0.3145 (4)	0.65196 (13)	0.51166 (18)	0.0281 (7)	B1	0.0310 (6)	0.7667 (2)	0.3572 (3)	0.0472 (11)
C19	0.5664 (4)	0.58815 (13)	0.51955 (18)	0.0260 (6)	H22	0.351	0.6709	0.4666	0.034*	C24	0.1055 (4)	0.64046 (12)	0.60958 (16)	0.0222 (6)
C5	0.5444 (4)	0.51697 (13)	0.88662 (16)	0.0231 (6)	C29	-0.2607 (4)	0.63606 (14)	0.7431 (2)	0.0322 (7)	C9	0.5502 (4)	0.45740 (13)	0.86485 (17)	0.0240 (6)
C17	0.5806 (4)	0.51875 (13)	0.62693 (18)	0.0264 (6)	H29A	-0.2722	0.6099	0.7874	0.048*	H29C	-0.3519	0.6309	0.7027	0.048*
H17	0.6379	0.4886	0.6534	0.032*	H29B	-0.2609	0.6748	0.763	0.048*	C12	0.4372 (4)	0.38514 (13)	0.78301 (18)	0.0277 (6)

Tabela A9. *Parâmetros de deslocamento atômico anisotrópicos (Å^2) para IV*

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}		U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
O1	0.0266 (11)	0.0301 (11)	0.0277 (11)	-0.0026 (9)	0.0028 (9)	0.0012 (9)	C23	0.0297 (16)	0.0265 (15)	0.0239 (14)	0.0013 (12)	0.0026 (13)	0.0042 (12)
O2	0.0496 (16)	0.0497 (15)	0.0330 (13)	-0.0057 (12)	0.0143 (12)	0.0017 (11)	C7	0.0219 (15)	0.0407 (19)	0.0293 (16)	0.0041 (13)	0.0015 (13)	0.0109 (14)
C55	0.0279 (16)	0.0303 (17)	0.0333 (17)	-0.0004 (13)	0.0033 (14)	0.0056 (13)	C20	0.0239 (14)	0.0256 (14)	0.0181 (13)	-0.0043 (12)	0.0033 (11)	-0.0030 (11)
C77	0.044 (2)	0.045 (2)	0.057 (2)	-0.0175 (18)	0.0010 (19)	0.0016 (19)	C32	0.0251 (16)	0.0427 (19)	0.0423 (19)	0.0002 (14)	0.0141 (15)	-0.0096 (16)
F1	0.0533 (15)	0.0649 (17)	0.0822 (18)	0.0020 (13)	-0.0062 (13)	0.0309 (14)	C10	0.0254 (16)	0.0334 (17)	0.0360 (17)	0.0027 (13)	0.0086 (14)	0.0088 (14)
F2	0.116 (3)	0.0505 (16)	0.0695 (18)	0.0023 (16)	-0.0166 (17)	0.0083 (13)	C4	0.0200 (14)	0.0354 (17)	0.0201 (13)	-0.0007 (12)	0.0064 (12)	0.0048 (12)
F4	0.268 (5)	0.073 (2)	0.0695 (19)	0.080 (3)	-0.077 (3)	-0.0124 (16)	C30	0.0289 (17)	0.0328 (17)	0.0363 (17)	0.0066 (13)	0.0005 (14)	0.0004 (14)
F3	0.069 (2)	0.116 (3)	0.167 (4)	0.022 (2)	0.044 (2)	0.050 (3)	C6	0.0210 (14)	0.0441 (19)	0.0240 (14)	-0.0009 (13)	0.0017 (12)	0.0017 (13)
Cu1	0.02221 (19)	0.0247 (2)	0.01973 (18)	0.00020 (14)	0.00154 (13)	0.00374 (14)	C22	0.0338 (17)	0.0292 (16)	0.0220 (14)	-0.0014 (13)	0.0060 (13)	0.0043 (12)
N4	0.0212 (12)	0.0235 (12)	0.0185 (11)	-0.0006 (9)	0.0033 (9)	0.0022 (9)	C29	0.0256 (16)	0.0334 (17)	0.0383 (17)	0.0030 (13)	0.0078 (14)	-0.0045 (14)
N2	0.0221 (12)	0.0284 (13)	0.0217 (12)	-0.0012 (10)	0.0039 (10)	0.0042 (10)	C12	0.0291 (16)	0.0277 (16)	0.0267 (15)	-0.0016 (13)	0.0043 (13)	0.0025 (12)
N1	0.0231 (13)	0.0265 (13)	0.0221 (12)	0.0009 (10)	0.0043 (10)	0.0041 (10)	C11	0.0304 (17)	0.0270 (16)	0.0343 (16)	0.0017 (13)	0.0095 (14)	0.0032 (13)
C26	0.0233 (14)	0.0217 (14)	0.0241 (14)	-0.0002 (11)	-0.0024 (12)	-0.0050 (11)	C16	0.042 (2)	0.0361 (19)	0.0391 (19)	-0.0032 (15)	0.0007 (16)	-0.0024 (15)
C21	0.0202 (13)	0.0220 (14)	0.0187 (12)	-0.0036 (11)	0.0013 (11)	0.0005 (11)	C13	0.043 (2)	0.0304 (18)	0.056 (2)	0.0039 (15)	0.0022 (18)	-0.0006 (16)
C2	0.0271 (15)	0.0318 (16)	0.0243 (14)	-0.0019 (13)	0.0085 (12)	0.0003 (12)	C15	0.0329 (18)	0.044 (2)	0.0324 (17)	-0.0049 (15)	0.0011 (14)	-0.0038 (15)
C1	0.0271 (15)	0.0301 (16)	0.0234 (14)	0.0034 (12)	0.0055 (12)	0.0046 (12)	C31	0.048 (2)	0.043 (2)	0.0338 (17)	-0.0058 (16)	0.0229 (16)	-0.0014 (15)
C28	0.0236 (14)	0.0284 (15)	0.0218 (14)	-0.0021 (12)	0.0074 (12)	-0.0013 (12)	C14	0.040 (2)	0.035 (2)	0.062 (2)	0.0095 (16)	-0.0022 (18)	0.0036 (18)
C8	0.0238 (15)	0.0323 (17)	0.0245 (14)	0.0006 (12)	0.0065 (12)	0.0075 (12)	B1	0.056 (3)	0.044 (3)	0.040 (2)	0.009 (2)	-0.003 (2)	0.0117 (19)
C19	0.0284 (15)	0.0269 (15)	0.0236 (14)	-0.0058 (12)	0.0074 (12)	-0.0062 (12)	C3	0.0238 (15)	0.0370 (17)	0.0204 (13)	-0.0036 (13)	0.0082 (12)	-0.0005 (12)
C5	0.0201 (14)	0.0314 (15)	0.0182 (13)	0.0000 (11)	0.0043 (11)	0.0051 (11)	C27	0.0206 (14)	0.0255 (15)	0.0248 (14)	-0.0007 (11)	0.0034 (12)	-0.0065 (12)
C17	0.0226 (15)	0.0261 (15)	0.0302 (15)	0.0016 (12)	0.0012 (13)	-0.0020 (12)	N6	0.0212 (12)	0.0229 (12)	0.0241 (12)	-0.0009 (10)	0.0028 (10)	0.0003 (10)
C9	0.0211 (14)	0.0309 (16)	0.0206 (13)	-0.0016 (12)	0.0063 (12)	0.0045 (12)	C25	0.0195 (13)	0.0206 (14)	0.0172 (12)	-0.0035 (10)	-0.0003 (11)	-0.0022 (10)
C24	0.0243 (14)	0.0216 (14)	0.0205 (13)	-0.0026 (11)	-0.0002 (11)	-0.0015 (11)	C18	0.0237 (15)	0.0295 (16)	0.0283 (15)	-0.0033 (12)	0.0086 (13)	-0.0089 (12)

Tabela A10. Coordenadas atômicas fracionárias e parâmetros de deslocamento isotrópicos (U_{iso}/A^2) ou equivalentes (U_{eq}/A^2) para átomos de V

	x	y	z	U_{iso}/U_{eq}		x	y	z	U_{iso}/U_{eq}
Cu1	0.09219 (2)	0.87401 (2)	0.70857 (2)	0.02812 (7)	C22	0.0439 (3)	1.02112 (10)	0.65346 (19)	0.0493 (5)
N1	0.07839 (16)	0.84768 (6)	0.54770 (11)	0.0255 (3)	H22A	0.0272	1.0643	0.6397	0.074*
N3	0.01922 (15)	0.82477 (6)	0.83458 (11)	0.0242 (2)	H22B	0.1507	1.0133	0.6662	0.074*
N2	0.30809 (16)	0.89534 (7)	0.67658 (12)	0.0279 (3)	H22C	0.0025	0.9978	0.5906	0.074*
C3	-0.05691 (18)	0.85836 (7)	0.90486 (13)	0.0247 (3)	C25	-0.0819 (3)	0.77091 (10)	1.02038 (17)	0.0414 (4)
N4	-0.01898 (16)	0.94280 (6)	0.78358 (11)	0.0258 (3)	H25	-0.1151	0.7527	1.083	0.05*
C11	0.2101 (2)	0.85480 (7)	0.50098 (13)	0.0274 (3)	C23	-0.1788 (3)	1.02492 (9)	0.90195 (16)	0.0385 (4)
C12	0.3325 (2)	0.88716 (8)	0.57003 (15)	0.0297 (3)	H23	-0.2346	1.0524	0.9406	0.046*
C13	0.4114 (2)	0.92656 (9)	0.74333 (17)	0.0361 (4)	C18	0.1078 (3)	0.80559 (9)	0.33556 (16)	0.0432 (5)
C5	-0.1635 (2)	0.96407 (8)	0.93549 (14)	0.0322 (3)	H18	0.1178	0.7909	0.2648	0.052*
H5	-0.2072	0.9502	0.9975	0.039*	C15	0.5417 (3)	0.94998 (12)	0.7036 (2)	0.0510 (6)
C10	0.2278 (3)	0.83390 (9)	0.39547 (15)	0.0375 (4)	H15	0.612	0.9716	0.7504	0.061*
H10	0.3197	0.8389	0.3655	0.045*	C19	-0.1820 (2)	0.81368 (12)	0.5422 (2)	0.0475 (5)
C8	-0.0389 (2)	0.82052 (8)	0.48850 (15)	0.0321 (3)	H19A	-0.2569	0.7938	0.4921	0.071*
C9	-0.0269 (3)	0.79936 (9)	0.38164 (16)	0.0411 (4)	H19B	-0.1634	0.7891	0.6078	0.071*
H9	-0.1097	0.7811	0.3416	0.049*	H19C	-0.218	0.8537	0.5613	0.071*
C4	-0.1090 (2)	0.83269 (9)	0.99856 (15)	0.0345 (4)	C20	0.3786 (3)	0.93548 (12)	0.86010 (19)	0.0481 (5)
H4	-0.1612	0.8566	1.0459	0.041*	H20A	0.4598	0.9582	0.8991	0.072*
C1	0.04292 (19)	0.76446 (8)	0.85542 (15)	0.0295 (3)	H20B	0.2857	0.958	0.8619	0.072*
C2	-0.0055 (2)	0.73660 (9)	0.94844 (17)	0.0380 (4)	H20C	0.3692	0.896	0.8945	0.072*
H2	0.0136	0.6949	0.9621	0.046*	C17	0.4612 (2)	0.90943 (11)	0.5272 (2)	0.0454 (5)
C7	-0.1113 (2)	1.04434 (9)	0.81166 (16)	0.0368 (4)	H17	0.4762	0.903	0.4534	0.054*
H7	-0.1186	1.0854	0.7896	0.044*	C16	0.5660 (3)	0.94114 (13)	0.5955 (3)	0.0559 (6)
C6	-0.0317 (2)	1.00234 (8)	0.75285 (14)	0.0307 (3)	H16	0.6531	0.9565	0.5684	0.067*
C24	-0.08166 (17)	0.92413 (7)	0.87472 (12)	0.0239 (3)	B1	0.0751 (3)	0.62882 (11)	0.1992 (2)	0.0430 (5)
C21	0.1231 (2)	0.72920 (9)	0.77252 (18)	0.0387 (4)	F1	0.1620 (2)	0.68126 (9)	0.19332 (17)	0.0783 (5)
H21A	0.134	0.6869	0.7954	0.058*	F4	0.1020 (3)	0.59213 (9)	0.11252 (18)	0.0946 (8)
H21B	0.0654	0.7312	0.7018	0.058*	F3	-0.0757 (3)	0.64747 (13)	0.1848 (2)	0.1057 (8)
H21C	0.2214	0.7469	0.7673	0.058*	F2	0.0985 (4)	0.59938 (15)	0.2962 (2)	0.1309 (12)

Tabela A11. Parâmetros de deslocamento atômico anisotrópicos (Å^2) para V

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}		U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu1	0.03341 (12)	0.02908 (11)	0.02371 (11)	-0.00079 (7)	0.01232 (8)	-0.00184 (7)	C16	0.0339 (10)	0.0611 (15)	0.0745 (17)	-0.0080 (9)	0.0151 (10)	0.0169 (13)
N1	0.0323 (6)	0.0229 (6)	0.0221 (6)	0.0025 (5)	0.0067 (5)	-0.0003 (5)	B1	0.0582 (14)	0.0417 (12)	0.0324 (11)	0.0024 (10)	0.0214 (10)	0.0022 (8)
N3	0.0247 (6)	0.0240 (6)	0.0243 (6)	-0.0002 (4)	0.0051 (5)	0.0005 (5)	F1	0.0924 (13)	0.0639 (11)	0.0807 (13)	-0.0202 (10)	0.0200 (10)	-0.0223 (9)
N2	0.0290 (6)	0.0264 (6)	0.0289 (7)	0.0007 (5)	0.0056 (5)	0.0013 (5)	F4	0.1398 (19)	0.0671 (11)	0.0883 (14)	-0.0272 (12)	0.0708 (14)	-0.0359 (10)
C3	0.0254 (6)	0.0269 (7)	0.0224 (7)	-0.0004 (5)	0.0059 (5)	0.0006 (5)	F3	0.0709 (13)	0.1226 (19)	0.131 (2)	0.0173 (13)	0.0471 (13)	0.0320 (16)
N4	0.0335 (7)	0.0240 (6)	0.0205 (6)	0.0013 (5)	0.0057 (5)	-0.0004 (5)	F2	0.177 (3)	0.158 (2)	0.0658 (14)	0.049 (2)	0.0517 (16)	0.0636 (16)
C11	0.0365 (8)	0.0230 (6)	0.0243 (7)	0.0061 (6)	0.0117 (6)	0.0035 (5)	C24	0.0260 (7)	0.0261 (7)	0.0199 (6)	0.0004 (5)	0.0032 (5)	-0.0012 (5)
C12	0.0294 (7)	0.0296 (7)	0.0317 (8)	0.0047 (6)	0.0115 (6)	0.0049 (6)	C21	0.0449 (10)	0.0292 (8)	0.0433 (10)	0.0084 (7)	0.0117 (8)	-0.0009 (7)
C13	0.0342 (8)	0.0315 (8)	0.0417 (10)	-0.0010 (7)	-0.0005 (7)	0.0013 (7)	C22	0.0772 (16)	0.0333 (9)	0.0409 (11)	0.0072 (10)	0.0248 (11)	0.0118 (8)
C5	0.0393 (9)	0.0344 (8)	0.0241 (7)	0.0050 (7)	0.0090 (6)	-0.0030 (6)	C25	0.0510 (11)	0.0393 (10)	0.0364 (9)	-0.0005 (8)	0.0164 (8)	0.0120 (8)
C10	0.0568 (11)	0.0331 (8)	0.0251 (8)	0.0105 (8)	0.0177 (8)	0.0032 (6)	C23	0.0514 (11)	0.0331 (9)	0.0317 (9)	0.0124 (8)	0.0073 (8)	-0.0074 (7)
C8	0.0415 (9)	0.0261 (7)	0.0287 (8)	-0.0011 (6)	0.0032 (7)	-0.0014 (6)	C18	0.0772 (15)	0.0310 (9)	0.0225 (8)	0.0071 (9)	0.0100 (8)	-0.0022 (6)
C9	0.0636 (13)	0.0301 (8)	0.0285 (8)	-0.0038 (8)	-0.0017 (8)	-0.0043 (7)	C15	0.0333 (10)	0.0496 (12)	0.0684 (16)	-0.0090 (9)	-0.0034 (10)	0.0091 (11)
C4	0.0419 (9)	0.0367 (9)	0.0271 (8)	0.0018 (7)	0.0143 (7)	0.0044 (7)	C19	0.0377 (10)	0.0557 (13)	0.0494 (12)	-0.0116 (9)	0.0055 (9)	-0.0128 (10)
C1	0.0301 (7)	0.0259 (7)	0.0329 (8)	0.0011 (6)	0.0053 (6)	0.0020 (6)	C20	0.0531 (12)	0.0496 (12)	0.0400 (11)	-0.0049 (10)	-0.0046 (9)	-0.0097 (9)
C2	0.0461 (10)	0.0285 (8)	0.0405 (10)	0.0016 (7)	0.0093 (8)	0.0098 (7)	C17	0.0372 (10)	0.0533 (12)	0.0489 (12)	0.0011 (8)	0.0211 (9)	0.0105 (9)
C7	0.0522 (11)	0.0252 (7)	0.0327 (9)	0.0076 (7)	0.0029 (8)	-0.0016 (6)	C6	0.0417 (9)	0.0250 (7)	0.0256 (7)	0.0016 (6)	0.0040 (6)	0.0012 (6)

Tabela A12. Coordenadas atômicas fracionárias e parâmetros de deslocamento isotrópicos (U_{iso}/A^2) ou equivalentes (U_{eq}/A^2) para átomos de VI.

	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}		x	y	Z	U_{iso}^*/U_{eq}
Cu1	0.26259 (2)	0.94048 (2)	0.87710 (2)	0.01407 (2)	H8	-0.166	0.6775	0.8779	0.035*
N1	0.23258 (6)	0.93718 (5)	1.00553 (4)	0.01437 (9)	C7	-0.04409 (8)	0.77684 (7)	0.95061 (6)	0.02292 (14)
N3	0.29958 (6)	0.95220 (6)	0.75167 (4)	0.01705 (10)	H7	-0.0719	0.7693	1.0062	0.028*
C5	0.12441 (6)	0.89986 (6)	1.01972 (5)	0.01380 (10)	C9	-0.05954 (9)	0.73766 (8)	0.79148 (7)	0.02834 (18)
N4	0.39520 (6)	0.82842 (5)	0.88516 (4)	0.01498 (9)	H9	-0.0977	0.7036	0.7393	0.034*
C15	0.39831 (7)	0.89781 (6)	0.73564 (5)	0.01529 (10)	O1	0.20557 (6)	1.10247 (5)	0.87233 (4)	0.01962 (10)
C4	0.08225 (7)	0.91642 (6)	1.10215 (5)	0.01686 (11)	N5	0.30156 (7)	1.16191 (6)	0.88526 (5)	0.01951 (11)
H4	0.0061	0.8926	1.1104	0.02*	O2	0.39950 (7)	1.11322 (6)	0.90056 (5)	0.02658 (13)
C3	0.15534 (8)	0.96889 (7)	1.17174 (5)	0.01891 (12)	O4	0.71048 (6)	0.97932 (5)	0.62698 (5)	0.02233 (11)
H3	0.1284	0.9816	1.2271	0.023*	O6	0.88058 (6)	0.90210 (6)	0.61531 (5)	0.02625 (13)
C16	0.44880 (6)	0.82293 (6)	0.80946 (5)	0.01483 (10)	N6	0.77139 (7)	0.89416 (6)	0.61913 (4)	0.01759 (10)
N2	0.09648 (6)	0.85460 (6)	0.86206 (4)	0.01636 (10)	O3	0.29321 (9)	1.26248 (6)	0.88198 (6)	0.03433 (17)
C18	0.57304 (8)	0.67466 (7)	0.87347 (6)	0.02177 (13)	O5	0.72211 (8)	0.80186 (7)	0.61520 (7)	0.0391 (2)
H18	0.6328	0.6227	0.8695	0.026*	C10	0.03981 (8)	0.80413 (7)	0.78824 (6)	0.02218 (14)
C17	0.53985 (7)	0.74781 (7)	0.80226 (6)	0.01954 (12)	H10	0.0681	0.814	0.733	0.027*
H17	0.578	0.7463	0.7508	0.023*	C13	0.38411 (9)	0.97741 (9)	0.58797 (6)	0.02645 (17)
C1	0.30430 (7)	0.98606 (7)	1.07345 (5)	0.01899 (12)	H13	0.4131	0.9868	0.533	0.032*
H1	0.3798	1.0097	1.0635	0.023*	C11	0.24130 (9)	1.01658 (9)	0.68720 (6)	0.02494 (16)
C14	0.44482 (8)	0.91054 (8)	0.65448 (5)	0.02050 (13)	H11	0.1726	1.0533	0.6988	0.03*
H14	0.5151	0.8749	0.6451	0.025*	C2	0.26909 (8)	1.00229 (7)	1.15805 (5)	0.02050 (13)
C20	0.42873 (7)	0.75938 (6)	0.95404 (5)	0.01804 (11)	H2	0.3207	1.0349	1.2047	0.025*
H20	0.3922	0.7648	1.0062	0.022*	C12	0.28021 (10)	1.03020 (10)	0.60367 (6)	0.02939 (19)
C19	0.51651 (8)	0.67988 (7)	0.95011 (6)	0.02127 (13)	H12	0.2374	1.0739	0.5591	0.035*
H19	0.5369	0.6311	0.998	0.026*	C8	-0.10067 (9)	0.72311 (8)	0.87380 (8)	0.02907 (19)
C6	0.05498 (7)	0.84192 (6)	0.94206 (5)	0.01545 (10)					

Tabela A12. *Parâmetros de deslocamento atômico anisotrópicos (\AA^2) para VI*

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}		U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu1	0.01385 (4)	0.01707 (4)	0.01175 (3)	0.00167 (3)	0.00337 (2)	-0.00026 (3)	O6	0.0198 (3)	0.0290 (3)	0.0310 (3)	0.0014 (2)	0.0073 (2)	-0.0021 (3)
N1	0.0141 (2)	0.0164 (2)	0.01301 (19)	-0.00098 (18)	0.00328 (16)	-0.00018 (17)	N6	0.0215 (3)	0.0168 (2)	0.0145 (2)	-0.0011 (2)	0.00244 (19)	-0.0025 (2)
N3	0.0176 (2)	0.0215 (3)	0.0125 (2)	0.0047 (2)	0.00348 (18)	0.00042 (18)	O3	0.0431 (4)	0.0161 (3)	0.0416 (4)	-0.0001 (3)	-0.0016 (3)	0.0041 (3)
C5	0.0141 (2)	0.0131 (2)	0.0146 (2)	0.00100 (19)	0.00358 (19)	0.00182 (18)	O5	0.0337 (4)	0.0179 (3)	0.0654 (6)	-0.0076 (3)	0.0059 (4)	-0.0084 (3)
N4	0.0148 (2)	0.0158 (2)	0.0147 (2)	0.00092 (18)	0.00302 (17)	-0.00043 (17)	C11	0.0276 (4)	0.0326 (4)	0.0152 (3)	0.0123 (3)	0.0050 (3)	0.0042 (3)
C15	0.0146 (3)	0.0180 (3)	0.0136 (2)	-0.0004 (2)	0.00330 (19)	-0.00203 (19)	C2	0.0252 (3)	0.0225 (3)	0.0139 (2)	-0.0035 (3)	0.0032 (2)	-0.0015 (2)
C4	0.0169 (3)	0.0178 (3)	0.0171 (3)	0.0021 (2)	0.0064 (2)	0.0031 (2)	C12	0.0343 (5)	0.0382 (5)	0.0164 (3)	0.0114 (4)	0.0062 (3)	0.0071 (3)
C3	0.0242 (3)	0.0189 (3)	0.0148 (2)	0.0020 (2)	0.0067 (2)	0.0010 (2)	C8	0.0234 (4)	0.0232 (4)	0.0385 (5)	-0.0097 (3)	-0.0031 (3)	0.0027 (3)
C16	0.0136 (2)	0.0155 (2)	0.0156 (2)	0.00009 (19)	0.00281 (19)	-0.00250 (19)	C7	0.0198 (3)	0.0202 (3)	0.0284 (4)	-0.0055 (3)	0.0021 (3)	0.0051 (3)
N2	0.0154 (2)	0.0174 (2)	0.0160 (2)	0.00000 (19)	0.00132 (18)	-0.00166 (18)	C9	0.0269 (4)	0.0230 (4)	0.0320 (4)	-0.0053 (3)	-0.0070 (3)	-0.0051 (3)
C18	0.0186 (3)	0.0185 (3)	0.0280 (4)	0.0044 (2)	0.0024 (3)	-0.0025 (3)	O1	0.0175 (2)	0.0202 (2)	0.0221 (2)	0.00050 (19)	0.00617 (19)	0.00009 (19)
C17	0.0175 (3)	0.0194 (3)	0.0223 (3)	0.0026 (2)	0.0048 (2)	-0.0040 (2)	N5	0.0228 (3)	0.0174 (2)	0.0184 (2)	0.0000 (2)	0.0030 (2)	0.00158 (19)
C1	0.0182 (3)	0.0246 (3)	0.0145 (2)	-0.0048 (2)	0.0032 (2)	-0.0011 (2)	O2	0.0197 (3)	0.0267 (3)	0.0326 (3)	0.0019 (2)	0.0009 (2)	-0.0013 (3)
C14	0.0185 (3)	0.0279 (3)	0.0163 (3)	-0.0005 (3)	0.0065 (2)	-0.0011 (2)	O4	0.0229 (3)	0.0181 (2)	0.0267 (3)	0.0026 (2)	0.0059 (2)	-0.0015 (2)
C20	0.0193 (3)	0.0173 (3)	0.0174 (3)	0.0015 (2)	0.0022 (2)	0.0012 (2)	C10	0.0219 (3)	0.0225 (3)	0.0208 (3)	-0.0006 (3)	-0.0017 (3)	-0.0048 (3)
C19	0.0215 (3)	0.0179 (3)	0.0237 (3)	0.0036 (2)	0.0004 (3)	0.0017 (2)	C13	0.0285 (4)	0.0360 (5)	0.0164 (3)	0.0022 (4)	0.0083 (3)	0.0042 (3)
C6	0.0145 (3)	0.0135 (2)	0.0182 (3)	-0.00056(19)	0.0020 (2)	0.00138 (19)							

Tabela A13. Lagrangiano (*u. a.*), a partir da QTAI,M para os átomos do composto VI.

Átomo	$L(\Omega) \times 10^{-3}$	Átomo	$L(\Omega) \times 10^{-3}$
Cu	2,95	C13	1,95
O1	0,65	C14	0,29
O2	0,001	C15	2,59
O3	-0,84	C16	-1,05
O4	0,16	C17	-0,58
O5	-1,42	C18	2,04
O6	0,83	C19	-1,18
N1	0,37	C20	3,06
N2	0,99	H1	0,79
N3	0,30	H2	0,32
N4	0,19	H3	-0,03
N5	-25,62	H4	1,19
N6	11,83	H7	0,88
C1	-2,23	H8	0,25
C2	0,88	H9	0,91
C3	0,94	H10	0,43
C4	-0,07	H11	0,09
C5	3,83	H12	-1,07
C6	0,77	H13	1,23
C7	-0,54	H14	0,99
C8	-0,98	H17	0,04
C9	-1,41	H18	1,46
C10	2,33	H19	0,76
C11	0,95	H20	0,89
C12	0,81		