



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**SÍNTESE E ANÁLISE ESTRUTURAL DE
COMPLEXOS DE URÂNIO E VANÁDIO COM
LIGANTES DERIVADOS DA PIRIDOXINA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Marco Aurélio Ballin

Santa Maria, RS, Brasil

2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**SÍNTESE E ANÁLISE ESTRUTURAL DE COMPLEXOS DE
URÂNIO E VANÁDIO COM LIGANTES DERIVADOS DA
PIRIDOXINA**

por

MARCO AURÉLIO BALLIN

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de
Pós-Graduação em Química, na área de Concentração em
Química Inorgânica, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS),
como requisito parcial para obtenção do grau de
MESTRE EM QUÍMICA.

Santa Maria, RS, Brasil

2009

Esta dissertação é dedicada aos meus pais Dorvalino e Maria Antonieta Ballin que, ao mesmo tempo em que me apoiaram, me encorajaram integralmente a cada novo obstáculo, proporcionando-me segurança e coragem para seguir em frente, na busca por meus ideais. A vocês o meu muito obrigado por absolutamente tudo.

AGRADECIMENTOS

- A Deus pelas oportunidades que tive e pelo dom maior: A vida.
- Ao professor Dr. Gelson Manzoni de Oliveira, pela orientação no trabalho e pelos ensinamentos transmitidos.
- Ao amigo Davi pela ajuda, bons conselhos e contribuição na minha formação profissional.
- Ao amigo Eliandro pela parceria e ajuda no difratômetro.
- A minha família pelo apoio.
- A minha esposa Silvia, pelo incentivo e presença constante, aguardando ansiosa o desfecho desta conquista.
- Aos colegas do laboratório 2240: Aline, Bicca, Douglas, Eliandro e Geraldo.
- Aos demais colegas e amigos do LMI.
- Aos grandes amigos de Santa Maria: Beto, Jéferson, Leonardo e Lucas.
- Aos irmãos do Kung fú.
- Aos funcionários Ademir e Valéria.
- Ao CNPQ pela bolsa concedida.
- A todos aqueles que de uma forma ou de outra fizeram possível à realização deste trabalho.
- Agradeço também a todos com quem tive o prazer de aprender muito mais que ciência.

ÍNDICE

RESUMO	ix
ABSTRACT	xi
LISTA DE FIGURAS	xiii
LISTA DE TABELAS	xv
LISTA DE ABREVIATURAS	xvii

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO

1 – Introdução	2
1.1 – Urânio.....	2
1.2 – Vanádio.....	3

CAPÍTULO II: OBJETIVOS

2 – Objetivos	5
----------------------------	---

CAPÍTULO III: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3 – Revisão Bibliográfica	7
3.1 - Química de coordenação da piridoxina.....	7
3.2 – Química de coordenação do urânio com derivados da piridoxina.....	12
3.3 – Química de coordenação do vanádio com derivados da piridoxina.....	18

CAPÍTULO IV: PARTE EXPERIMENTAL

4 - Parte experimental	23
4.1 Materiais e métodos	23
4.1.1 Espectroscopia de infravermelho.....	23
4.1.2 Análise elementar.....	23
4.1.3 Ponto de fusão.....	23
4.1.4 Difração de Raios-X.....	23
4.1.5 Solventes e reagentes.....	23
4.2 Procedimentos gerais	24
4.2.1 Obtenção do ligante cloreto de {3-hidroxil-5-(hidroximetil)-2-metilpiridina-4-il-metileno}benzohidrazida monohidratada (hhmmbH)Cl.H ₂ O.....	24
4.2.2 Identificação e caracterização do ligante (hhmmbH)Cl.H ₂ O.....	24
4.2.3 Obtenção do ligante Dihidrazona-bis(piridoxina-1-il).....	25
4.2.4 Identificação e caracterização do ligante Dihidrazona-bis(piridoxina-1-il).....	25
4.2.5 Síntese do complexo 1.....	26
4.2.6 Síntese do complexo 2.....	26
4.2.7 Síntese do complexo 3.....	27
4.2.8 Síntese do complexo 4.....	27

CAPÍTULO V: DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5 – Discussão dos resultados	30
5.1 Ligante cloreto de {3-hidroxil-5-(hidroximetil)-2-metilpiridina-4-il-metileno}benzohidrazida monohidratada	30
5.1.1 Determinação da estrutura cristalina/molecular por difração de raios-X do ligante cloreto de {3-hidroxil-5-(hidroximetil)-2-metilpiridina-4-il-metileno}benzohidrazida monohidratada.....	30
5.1.2 Discussão da estrutura cristalina/molecular do ligante cloreto de {3-hidroxil-5-(hidroximetil)-2-metilpiridina-4-il-metileno}benzohidrazida monohidratada.....	32

5.1.3 Espectroscopia de infravermelho do ligante cloreto de {3-hidroxi-5-(hidroximetil)-2-metilpiridina-4-il-metileno}benzohidrazida monohidratada.....	35
5.2 Ligante Dihidrazona-bis(piridoxina-1-il)	37
5.2.1 Determinação da estrutura cristalina/molecular por difração de raios-X do ligante Dihidrazona-bis(piridoxina-1-il).....	37
5.2.2 Discussão da estrutura cristalina/molecular do ligante Dihidrazona-bis(piridoxina-1-il).....	37
5.2.3 Espectroscopia de infravermelho do ligante Dihidrazona-bis(piridoxina-1-il).....	41
5.3 Complexo 1	43
5.3.1 Determinação da estrutura cristalina/molecular por difração de raios-X do complexo 1.....	43
5.3.2 Discussão da estrutura cristalina/molecular do complexo 1.....	43
5.3.3 Espectroscopia de infravermelho do complexo 1.....	48
5.4 Complexo 2	50
5.4.1 Determinação da estrutura cristalina/molecular por difração de raios-X do complexo 2.....	50
5.4.2 Discussão da estrutura cristalina/molecular do complexo 2.....	50
5.4.3 Espectroscopia de infravermelho do complexo 2.....	55
5.5 Complexo 3	58
5.5.1 Determinação da estrutura cristalina/molecular por difração de raios-X do complexo 3.....	58
5.5.2 Discussão da estrutura cristalina/molecular do complexo 3.....	58
5.5.3 Espectroscopia de infravermelho do complexo 3.....	63
5.6 Complexo 4	65
5.6.1 Determinação da estrutura cristalina/molecular por difração de raios-X do complexo 4.....	65
5.6.2 Discussão da estrutura cristalina/molecular do complexo 4.....	65
5.6.3 Espectroscopia de infravermelho do complexo 4.....	72

CAPÍTULO VI: CONCLUSÕES

6 – Conclusões.....	75
----------------------------	-----------

CAPÍTULO VII: REFERÊNCIAS

7 – Referências Bibliográficas.....	77
--	-----------

ANEXO 1.....	80
---------------------	-----------

ANEXO 2.....	86
---------------------	-----------

ANEXO 3.....	90
---------------------	-----------

ANEXO 4.....	94
---------------------	-----------

ANEXO 5.....	98
---------------------	-----------

ANEXO 6.....	102
---------------------	------------

ANEXO 7.....	106
---------------------	------------

RESUMO

Título: Síntese e análise estrutural de complexos de Urânio e Vanádio com ligantes derivados da piridoxina.

Autor: Marco Aurélio Ballin

Orientador: Prof. Dr. Gelson Manzoni de Oliveira

Dissertação de Mestrado em Química

Complexos de urânio(VI) e vanádio(IV) com ligantes contendo oxigênio e nitrogênio como átomos doadores têm sido extensivamente revisados e tem despertado grande interesse devido a sua alta estabilidade mas, poucos complexos com ligantes derivados da piridoxina foram até então relatados.

Esse fato levou a investigação da síntese e caracterização de novos ligantes derivados da piridoxina e complexos de urânio e vanádio, no intuito de compreender o comportamento coordenativo destes metais frente a estes ligantes.

Efetou-se um estudo estrutural no estado sólido dos complexos sintetizados e a ferramenta mais utilizada foi a difração de raios X.

O complexo $[\text{UO}_2(\text{hhmmb})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foi obtido por meio da recristalização em dimetilsulfóxido do produto da reação entre $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e o ligante hidrocloreto de {3-hidroxil-5-(hidroximetil)-2-metilpiridina-4-il-metileno}benzohidrazida monohidratada em metanol, onde o íon uranila está coordenado a uma molécula do ligante, uma molécula de água e um átomo de cloro, apresentando geometria de coordenação igual a sete. Este complexo cristaliza no sistema triclínico, grupo espacial $\bar{P}1$.

O complexo $[\text{UO}_2(\text{hhmmb})(\text{CH}_3\text{OH})\text{Cl}]\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ foi obtido pela reação de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e o ligante hidrocloreto de {3-hidroxil-5-(hidroximetil)-2-metilpiridina-4-il-metileno}benzohidrazida monohidratada em metanol, onde o íon uranila está coordenado a uma molécula do ligante, uma molécula de metanol e um átomo de cloro,

apresentando número de coordenação igual a sete. Este complexo cristaliza no sistema triclinico, grupo espacial $P\bar{1}$.

O complexo $[VO_2(hhmb)] \cdot Py$ foi obtido pela reação de $VO(acac)_2$ e o ligante hidrocloreto de {3-hidroxil-5-(hidroximetil)-2-metilpiridina-4-il-metileno}benzohidrazida monohidratada em etanol; o íon vanadila está coordenado a uma molécula do ligante, apresentando número de coordenação igual a cinco. Este complexo cristaliza no sistema triclinico, grupo espacial $P\bar{1}$.

O complexo $[(UO_2)_2 (Pyr_2dihid)(DMSO)_4]$ foi obtido pela reação de $UO_2(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ e o ligante Dihidrazona-bis(piridoxina-1-il) em metanol. Cada íon uranila está coordenado a uma molécula do ligante e duas moléculas de dimetilsulfóxido, apresentando número de coordenação igual a sete. Este complexo cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$.

ABSTRACT

Title: Synthesis and structural analysis of Urânium and Vanadium whit piridoxine derivated ligands.

Author: Marco Aurélio Ballin

Academic Advisor: Prof. Dr. Gelson Manzoni de Oliveira

Master Dissertation in Chemistry

Uranyl and vanadyl complexes with ligands with oxygen and nitrogen donors atoms have been extensively reviewed and aroused remarkable interest on account their high stability but, a few complexes of piridoxine derived ligands have been reported in the literature.

This lack was the inspiration to search new piridoxine derived ligands and uranyl and vanadyl complexes with the aim to explore their coordination behavior.

The structural study in the solid state for the characterization of the crystalline structures of the complexes synthetized in this work was carried out with single crystal X-ray diffractometry.

The complex $[\text{UO}_2(\text{hhmmb})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was obtained by recrystallization in dimethylsulfoxide of the product from the reaction of $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with the ligand {3-hydroxyl-5-(hydroxymethyl)-2-methylpyridine-4-yl-methylene}benzohydrazide (hhmmb) hydrochloride monohydrated in methanol. One ligand molecule, a water molecule and a chloride atom coordinate to the uranyl ion resulting a coordination number seven. The complex crystallizes in the triclinic system, space group $P\bar{1}$.

The complex $[\text{UO}_2(\text{hhmmb})(\text{CH}_3\text{OH})\text{Cl}]\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ was attained through the reaction between $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and the ligand (hhmmb) hydrochloride monohydrated in methanol, where one ligand molecule, one methanol molecule and one chloride atom coordinate to the uranyl ion which presents also the coordination number seven. The complex crystallizes in the triclinic system, space group $P\bar{1}$ as well.

The complex $[\text{VO}_2(\text{hhmmb})]\cdot\text{Py}$ was achieved by the reaction between $\text{VO}(\text{acac})_2$ and the ligand hhmmb hydrochloride monohydrated in ethanol. One ligand molecule coordinate to the vanadyl ion giving a coordination number five. The complex crystallizes also in the triclinic system, space group $\overline{P1}$.

The complex $[(\text{UO}_2)_2(\text{Pyr}_2\text{dihid})(\text{DMSO})_4]$ was formed during the reaction between $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and the ligand Dihydrazide-bis(pyridoxine-1-yl) in methanol, where one ligand molecule and two dimethylsulfoxide molecules coordinate to each uranyl ion giving a coordination number seven. The complex crystallizes in the monoclinic system, space group $P2_1/c$.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura genérica dos derivados da piridoxina.....	7
Figura 2. As possíveis estruturas da piridoxina em complexos metálicos.....	8
Figura 3. Representação estrutural do complexo $[Pd(PN)_2(Cl)_2]$	9
Figura 4. Representação estrutural do complexo $[Cu(PN-H)(Bpy)(Cl)]$	10
Figura 5. Representação estrutural do complexo $[Fe_2(PN-H)_2(H_2O)_2]$	11
Figura 6. Estrutura do complexo $[UO_2(PN-H)_2(H_2O)]$	12
Figura 7. Representação estrutural do complexo $[UO_2(Pyr_2en)DMSO]Cl_2$	13
Figura 8. Representação estrutural do complexo $UO_2(\beta\text{-piracinida}).2(H_2O)$	14
Figura 9. Representação estrutural do complexo $[UO_2(pyr_2pen)(CH_3OH)]$	15
Figura 10. Representação estrutural do complexo $[UO_2(pyr_2dien)].2H_2O$	16
Figura 11. Representação estrutural do complexo $[UO_2(H_2pyr_2phen)Cl]NO_3$	17
Figura 12. Projeção estrutural do complexo $[UO_2(Hpyr_2phen)Cl]$	18
Figura 13. Representação estrutural do complexo $[VO_2(HRpyr_2en)].3H_2O$	19
Figura 14. Representação estrutural do complexo $[(VO_2)_2(pyren)_2].2H_2O$	20
Figura 15. Projeção estrutural do complexo $Na^+[VO_2(Rpyr_2en)].CH_3OH.3H_2O$	21
Figura 16. Projeção estrutural do ligante hidrocloreto de [{3-hidroxi-5-(hidroximetil)-2-metilpiridina-4-il-metileno} benzohidrazida] monohidratada.....	32
Figura 17. Conteúdo da cela unitária do ligante hidrocloreto de [{3-hidroxi-5-(hidroximetil)-2-metilpiridin-4-il-metileno} benzohidrazida] monohidratada projetada em um plano <i>ab</i>	33
Figura 18. Projeção estrutural do ligante [{3-hidroxi-5-(hidroximetil)-2-metilpiridin-4-il-metileno} benzohidrazida] monohidratada no plano cristalográfico <i>ab</i>	34
Figura 19. Espectro de infravermelho do ligante cloreto de {3-hidroxi-5-(hidroximetil)-2-metilpiridina-4-il-metileno} benzohidrazida monohidratada.....	36
Figura 20. Projeção estrutural do ligante Dihidrazona-bis(piridoxina-1-il).....	39
Figura 21. Conteúdo da cela unitária do ligante Dihidrazona-bis(piridoxina-1-il) projetada no plano cristalográfico <i>ac</i>	40

Figura 22. Espectro de infravermelho do ligante Dihidrazona-bis(piridoxideneimina).....	42
Figura 23. Representação estrutural do complexo 1.....	45
Figura 24. Conteúdo da cela unitária do complexo 1 projetada no plano cristalográfico <i>ab</i>	45
Figura 25. Representação esquemática da esfera de coordenação do centro metálico (UO ₂) no complexo 1.....	46
Figura 26. Espectro de infravermelho do Complexo 1.....	49
Figura 27. Representação estrutural do Complexo 2.....	52
Figura 28. Conteúdo da cela unitária do complexo 2 projetada no plano cristalográfico <i>ab</i>	53
Figura 29. Representação estrutural do complexo 2 no plano cristalográfico <i>ab</i> incluindo as interações entre os átomos de cloro e os átomos de hidrogênio.....	53
Figura 30. Representação esquemática da esfera de coordenação do centro metálico (UO ₂) no complexo 2.....	54
Figura 31. Espectro de infravermelho do Complexo 2.....	57
Figura 32. Representação estrutural do Complexo 3.....	60
Figura 33. Conteúdo da cela unitária do complexo 3 projetada no plano cristalográfico <i>ab</i>	60
Figura 34. Representação esquemática da esfera de coordenação do centro metálico (V) no complexo 3.....	61
Figura 35. Espectro de infravermelho do Complexo 3.....	64
Figura 36. Representação estrutural do Complexo 4.....	67
Figura 37. Representação estrutural do Complexo 4.....	67
Figura 38. Projeção da cela unitária do Complexo 4 no plano cristalográfico <i>ab</i>	68
Figura 39. Projeção da cela unitária do Complexo 4 no plano cristalográfico <i>bc</i>	68
Figura 40. Representação da esfera de coordenação dos átomos de urânio no complexo 4.....	70
Figura 41. Espectro de infravermelho do complexo 4.....	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura do ligante hidrocloreto de [{3-hidroxi-5-(hidroximetil)-2-metilpiridina-4-il-metileno}benzohidrazida] monohidratada.....	31
Tabela 2. Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial Cc	33
Tabela 3. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações principais do Ligante hidrocloreto de [{3-hidroxi-5-(hidroximetil)-2-metilpiridina-4-il-metileno}benzohidrazida] monohidratada.....	35
Tabela 4. Principais bandas de absorção na região do infravermelho para o ligante cloreto de {3-hidroxil-5-(hidroximetil)-2-metilpiridina-4-il-metileno}benzohidrazida monohidratada.....	36
Tabela 5. Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura do ligante Dihidrazona-bis(piridoxideneimina).....	38
Tabela 6. Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial $P2_1/c$	39
Tabela 7. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações principais do Ligante Dihidrazona-bis(piridoxideneimina).....	41
Tabela 8. Principais bandas de absorção na região do infravermelho para o ligante Dihidrazona-bis(piridoxideneimina).....	42
Tabela 9. Dados da coleta de intensidades e do refinamento do composto 1.....	44
Tabela 10. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações principais do composto 1.....	47
Tabela 11. Principais bandas de absorção na região do infravermelho para o Composto 1.....	49
Tabela 12. Dados da coleta de intensidades e do refinamento do composto 2.....	51
Tabela 13. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações principais do composto 2.....	56
Tabela 14. Principais bandas de absorção na região do infravermelho para o composto 2.....	57
Tabela 15. Dados da coleta de intensidades e do refinamento do composto 3.....	59
Tabela 16. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações principais do composto 3.....	62

Tabela 17. Principais bandas de absorção na região do infravermelho para o composto 3.....	64
Tabela 18. Dados da coleta de intensidades e do refinamento do composto 4.....	66
Tabela 19. Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial $P2_1/c$	69
Tabela 20. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações principais do composto 4.....	71
Tabela 21. Principais bandas de absorção na região do infravermelho para o composto 4.....	73

LISTA DE ABREVIATURAS

MeOH - Metanol

EtOH - Etanol

Et₃N - Trietilamina

DMSO - Dimetilsulfóxido

Py - Piridina

PN - Piridoxina

Bpy – Bpiridina

Acac - Acetilacetato

Pyr₂en - etilenobis(piridoxilideneiminato)

pyr₂pen - propilendiamino-bis (piridoxideneiminato)

(hhmbH)Cl.H₂O - hidrocloreto de {3-hidroxil-5-(hidroximetil)-2-metilpiridina-4-il-metileno}benzohidrazida monohidratada

(Pyr₂dihid) - Dihidrazona-bis(piridoxina-1-il)

CAPÍTULO 1.
INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

1.1 Urânio

O urânio ocorre nos estados de oxidação de +3 a +6, sendo os estados +4 e +6 os mais comuns além de possuir uma meia-vida elevada (4 bilhões e 500 milhões de anos).¹

Os estudos da química do urânio têm sido dominados principalmente pelo cátion uranila UO_2^{2+} , sendo crucial no entendimento de complexos de elementos do bloco f .² Este íon linear amarelo de brilho iridescente forma complexos com muitos ânions e mantêm sua linearidade estrutural em todos os complexos, no qual tanto a ligação envolvendo orbital f tem sido utilizada para explicar essa linearidade.^{1,3}

Dos 14 elementos da série $5f$, apenas actínio, tório, protactínio e urânio ocorrem naturalmente.⁴ O urânio se distribui sobre toda a crosta terrestre com uma abundância relativa de 2 ppm, aparecendo como constituinte da maioria das rochas. As reservas deste elemento, para que se tornem economicamente atrativas, dependem do teor de urânio presente, assim como da alternativa tecnológica usada para o seu aproveitamento.⁵

O Brasil possui a sexta maior reserva geológica de urânio do mundo. Com cerca de 309.000t de U_3O_8 nos Estados da Bahia, Ceará, Paraná e Minas Gerais, entre outras ocorrências. O país possui também ocorrências uraníferas associadas a outros minerais radioativos, encontrados nos depósitos de Pitinga no Estado do Amazonas além de áreas extremamente promissoras como a de Carajás, no Estado do Pará. Nesses, se estima um potencial adicional de 300.000t.⁵

Devido à relativamente grande quantidade de urânio presente no meio ambiente, os seres humanos sempre estão expostos a certa quantidade de urânio, de forma ativa ou passiva em situações que não envolvem o uso da energia nuclear, pois, ele se encontra de forma natural no solo, água e ar. Em geral, a exposição a essas fontes radioativas não alcança níveis perigosos, mas certas atividades tecnológicas podem aumentar os riscos. Estudos recentes têm demonstrado que o maior acúmulo de urânio nos tecidos humanos acontece principalmente no sistema ósseo, pois o urânio mimetiza o cálcio.⁶

1.2 Vanádio

O vanádio é o décimo nono elemento mais abundante da crosta terrestre e o quinto mais abundante dos elementos de transição e normalmente é encontrado em concentrações muito baixas em praticamente todas as células animais e vegetais, ⁷ encontrando-se altamente espalhado e os oceanos são os locais de maior concentração do elemento. Ocorre em alguns minérios de chumbo como a Vanadinita $\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$, em minérios de urânio como a Carnotita $\text{K}_2(\text{VO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e em alguns petróleos, em especial na Venezuela e Canadá. ⁷

Os estados de oxidação +3, +4 e +5 são os mais importantes em sistemas biológicos. Os estados de oxidação +4 e +5 estão associados aos oxidações VO^{2+} e VO_2^+ , sendo os mais comuns. O vanádio mostra ser importante em vários sistemas biológicos, sendo elemento traço indispensável para vários organismos devido a sua presença no sítio ativo de determinadas enzimas. ⁸

O vanádio constitui aproximadamente 0,015% da crosta terrestre, sendo tão abundante quanto o zinco. Muito importante é a alta concentração de vanádio na água do mar, sendo atualmente o segundo metal de transição mais abundante na água do mar, sendo ultrapassado apenas pelo molibdênio, e claramente mais abundante que o ferro. ⁹

O presente trabalho explora a síntese e caracterização de novos complexos de urânio e vanádio com ligantes derivados da piridoxina, no intuito de explorar o comportamento coordenativo dos metais urânio e vanádio, bem como compreender as interações dos átomos metálicos com esses ligantes, utilizando a ferramenta mais adequada para a elucidação e caracterização de estruturas em estado sólido, a difração de raios-X em monocristais.

CAPÍTULO 2.

OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

Este trabalho está centrado na determinação de novas estruturas cristalinas e moleculares por difração de raios-X em monocristais em produtos de reações entre urânio (VI) e vanádio (IV) com ligantes derivados da piridoxina e hidrazonas.

Este trabalho envolve:

- I. Síntese dos ligantes derivados da piridoxina hhmmb e pyr₂dihid.
- II. O estudo da reatividade dos metais urânio e vanádio, bem como a determinação das geometrias de coordenação e estabilidade dos complexos sintetizados.
- III. Síntese de um dímero de urânio utilizando o ligante pyr₂dihid.
- IV. Analisar os produtos obtidos através de espectroscopia na região do infravermelho e por análise elementar de C, H, N e S.
- V. Caracterizar os complexos obtidos, por difração de raios-X de monocristais.

CAPÍTULO 3.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

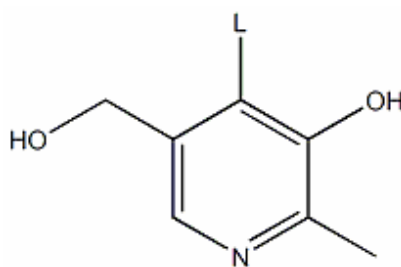
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Química de coordenação da piridoxina.

Entre os anos 1934 e 1936 György identificou pela primeira vez a piridoxina como fator de cura para um tipo de dermatite em ratos.¹⁰

As necessidades de piridoxina estão relacionadas ao consumo de proteínas, devido ao papel coenzimático indispensável desempenhado por esta vitamina ao nível das reações de transaminação, de desaminação e de descarboxilação envolvidas no metabolismo das proteínas.¹¹

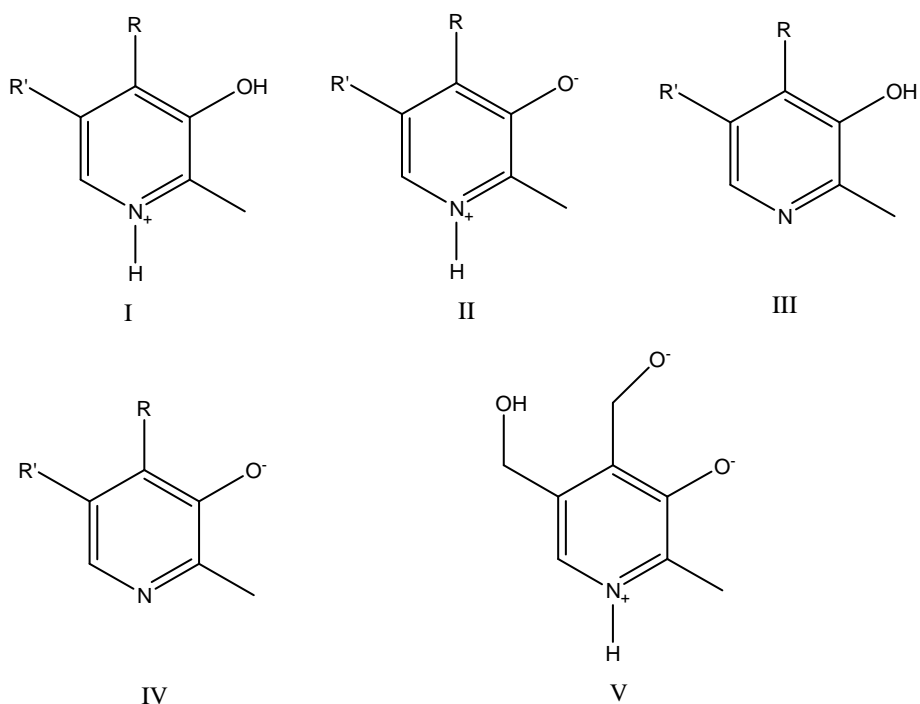
Os compostos derivados da piridoxina (Figura 1), piridoxal (PL), piridoxamina (PM) e piridoxina (PN) possuem uma grande variedade de sítios de coordenação com caráter duro/mole, permitindo uma rica química de coordenação.¹²



PL: L = CHO; PM: L = CH₂NH₂; PN: L = CH₂OH

Figura 1: Estrutura genérica dos derivados da piridoxina.

A química de coordenação da piridoxina estudada através da difração de raios-X, demonstra haver ligações entre os grupos funcionais 4-aminometil (piridoxamina), oxigênio fenólico e anel piridínico (piridoxina). Até o presente momento, podem-se classificar as estruturas da vitamina B₆ nos complexos encontrados na literatura em 5 categorias, as quais encontram-se representadas na figura 2: a forma catiônica (I), a forma Zwitterionica (II), a forma neutra (III) e duas formas aniônicas (IV) e (V).¹²



R' = -CH₂OH

R = -CH₂NH₂ ou -COH

Figura 2. As possíveis estruturas da piridoxina em complexos metálicos.

Os primeiros estudos de complexos com a piridoxina foram realizados por Moussa e colaboradores em 1982. Os pesquisadores sintetizaram e caracterizaram um complexo de paládio coordenado a dois átomos de cloro e a duas moléculas de piridoxina através dos átomos de nitrogênio, resultando em uma geometria de coordenação quadrada. Este complexo sintetizado mostrou-se forte inibidor da biossíntese do RNA, DNA e de proteínas da bactéria *E. coli*B766. A representação estrutural do complexo de paládio está mostrada na Figura 3.¹³

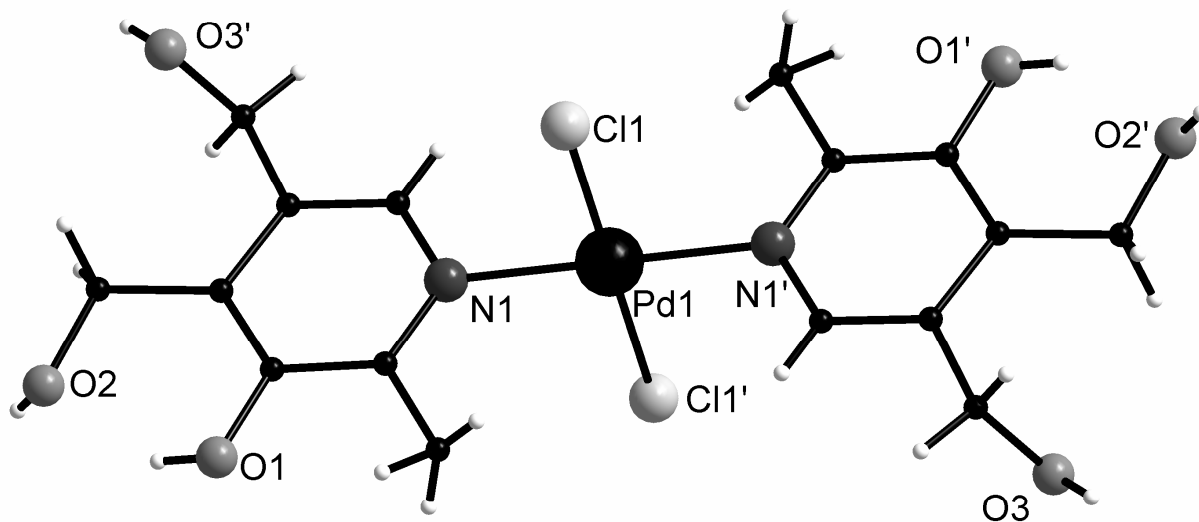


Figura 3. Representação estrutural do complexo $[\text{Pd}(\text{PN})_2(\text{Cl})_2]$. Transformações de simetria usadas para gerar os átomos equivalentes (') = $-x, -y, -z$.

Em 1985, Rao e colaboradores iniciaram estudos objetivando a compreensão da interação de centros metálicos com os sítios de coordenação da piridoxina. Os pesquisadores sintetizaram um complexo de cobre, onde o centro metálico está coordenado a um átomo de cloro, uma molécula do ligante bipyridina e a uma molécula de piridoxina através do oxigênio fenolato desprotonado e o oxigênio do grupamento hidroximetil não desprotonado. O centro metálico apresenta número de coordenação igual a cinco e geometria de coordenação piramidal de base quadrada distorcida sendo comprovada pelos ângulos de ligação formados e pelas distâncias de ligações na faixa de 1,923(6) a 2,062(6) Å. A representação estrutural do complexo de cobre esta mostrada na Figura 4. ¹⁴

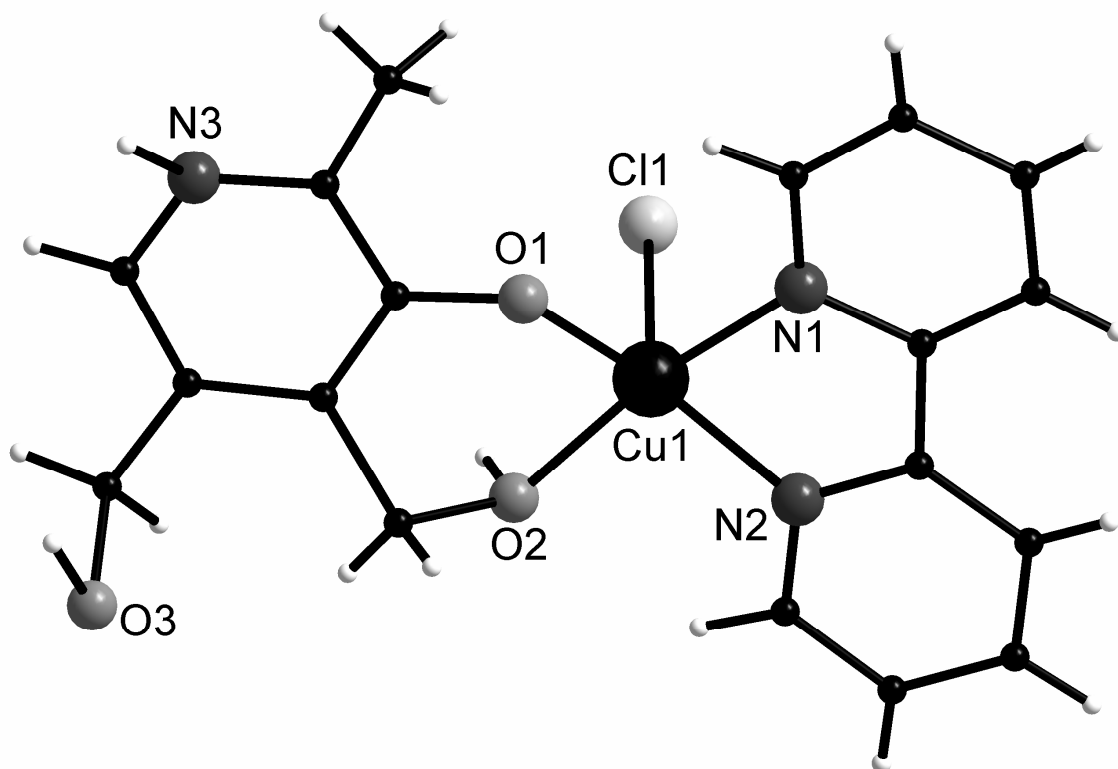


Figura 4. Representação estrutural do complexo [Cu(PN-H)(Bpy)(Cl)].

Sabirov e Porai-Koshitz em 1993 reportaram a síntese de um dímero de ferro, onde cada centro metálico apresenta um número de coordenação igual a seis e geometria de coordenação octaédrica distorcida. Além das ligações entre dois átomos de cloro, o centro metálico ainda forma ligações entre os átomos de oxigênio fenólico e oxigênio metálico desprotonados. Não ocorrem ligações entre os centros metálicos. A representação estrutural do dímero de ferro está representada na Figura 5. ¹⁵

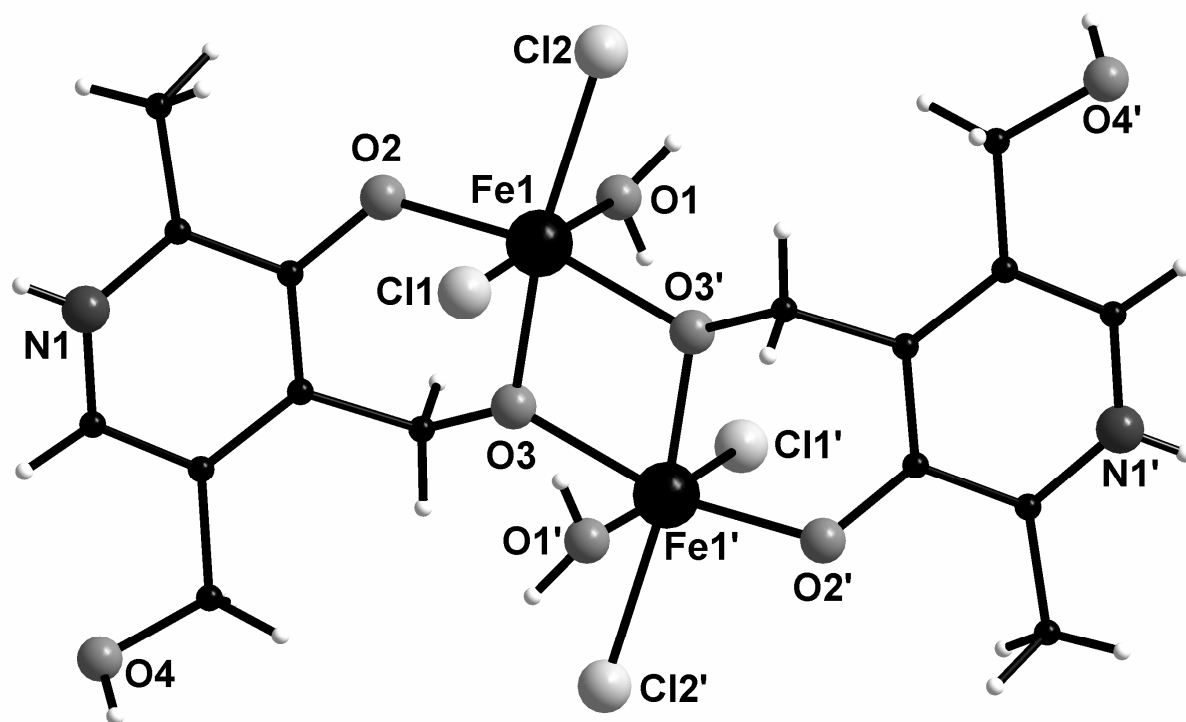


Figura 5. Representação estrutural do complexo $[\text{Fe}_2(\text{PN-H})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$. Transformações de simetria usadas para gerar os átomos equivalentes (') = $1-x, -y, -z$.

Em 2005 Bonfada e colaboradores descreveram a síntese e caracterização estrutural do complexo $[\text{UO}_2(\text{PN-H})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$, obtido a partir da piridoxina e nitrato de uranila. Neste complexo, o centro metálico está coordenado a duas moléculas desprotonadas do ligante e a uma molécula de água coordenada. O átomo de urânio apresenta número de coordenação sete e geometria de coordenação bipiramidal pentagonal que pode ser comprovada pelos ângulos de ligação formados na faixa de $67,0^\circ$ a $146,4^\circ$ e, pelas distâncias de ligações que variam na faixa de $1,751\text{\AA}$ a $2,506\text{\AA}$. Este composto cristaliza no sistema triclinico, grupo espacial $P\bar{1}$. A estrutura do complexo de urânio está representada na Figura 6. ¹⁶

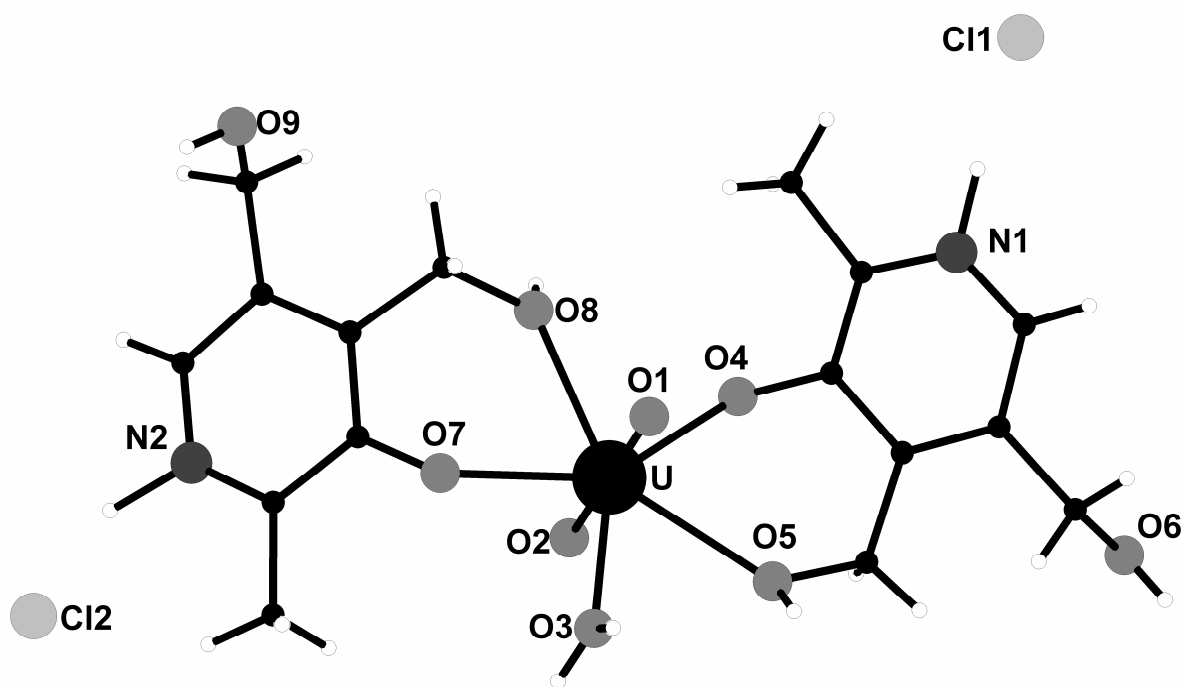


Figura 6. Estrutura do complexo $[\text{UO}_2(\text{PN-H})_2(\text{H}_2\text{O})]$.

3.3 Química de coordenação do urânio com derivados da piridoxina.

Em 2006 Back e colaboradores sintetizaram os complexos $[\text{UO}_2(\text{Pyr}_2\text{en})\text{DMSO}]\text{Cl}_2$ e $[\text{UO}_2(\beta\text{-piracina})_2(\text{H}_2\text{O})]$ ¹⁷ a partir dos ligantes derivados da piridoxina etilenobis (piridoxilideneiminato) (Pyr_2en) e β -piracina e nitrato de uranila hexahidratado.

No complexo $[\text{UO}_2(\text{Pyr}_2\text{en})\text{DMSO}]\text{Cl}_2$, o centro metálico encontra-se coordenado a uma molécula do ligante duplamente desprotonada, resultando em um número de coordenação igual a sete e, devido aos ângulos de ligação na faixa de $65,8^\circ$ a $156,31^\circ$ e distâncias de ligação formadas na faixa de $2,243\text{\AA}$ a $2,631\text{\AA}$ este complexo possui geometria de coordenação bipiramidal pentagonal distorcida, a esfera de coordenação é completada por uma molécula de DMSO. Este complexo cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$. A representação estrutural do complexo de urânio está representada na Figura 7.

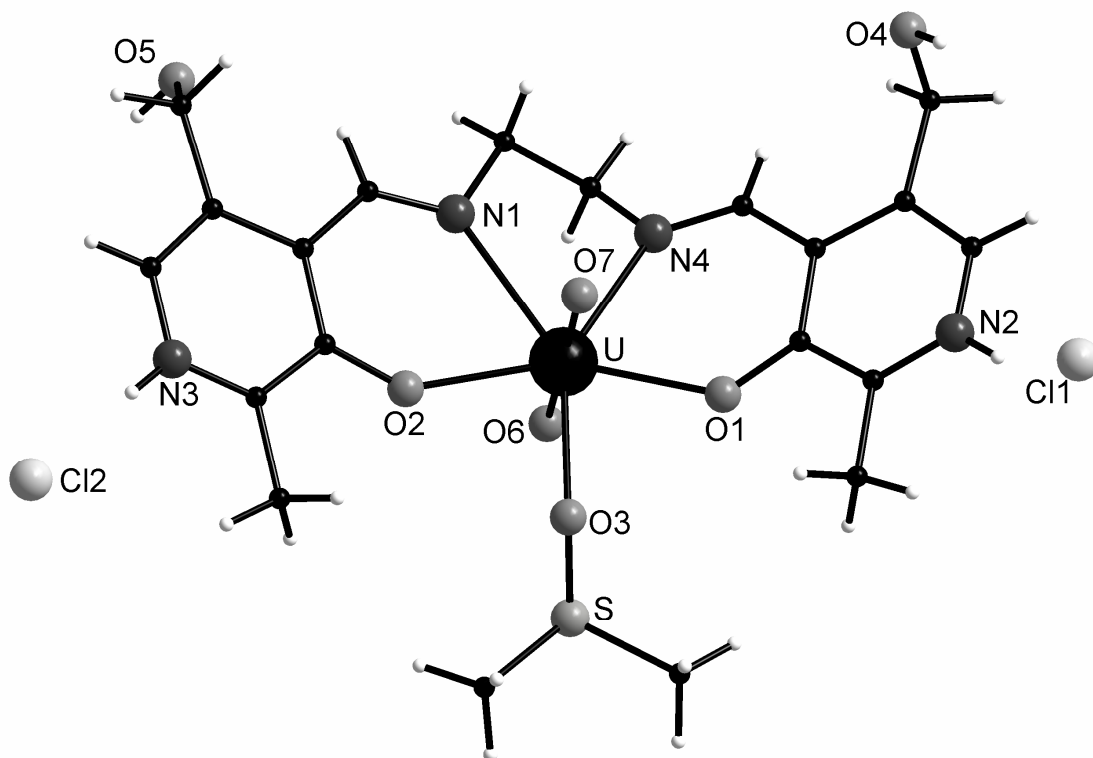


Figura 7. Representação estrutural do complexo $[\text{UO}_2(\text{Pyr}_2\text{en})\text{DMSO}]\text{Cl}_2$.

No complexo $[\text{UO}_2(\beta\text{-piracina})_2(\text{H}_2\text{O})]$, o centro metálico está coordenado a duas moléculas desprotonadas do ligante e uma molécula de água resultando em um número de coordenação igual a sete e geometria de coordenação bipiramidal pentagonal. A geometria de coordenação do complexo pode ser comprovada através de ângulos de ligação que variam na faixa de $70,18^\circ$ a $92,2^\circ$ e, distâncias de ligações variando na faixa de $2,318\text{\AA}$ a $2,495\text{\AA}$. Este complexo cristaliza no sistema ortorrômbico grupo espacial *Cmca*. A projeção estrutural do complexo de urânio está mostrada na Figura 8.

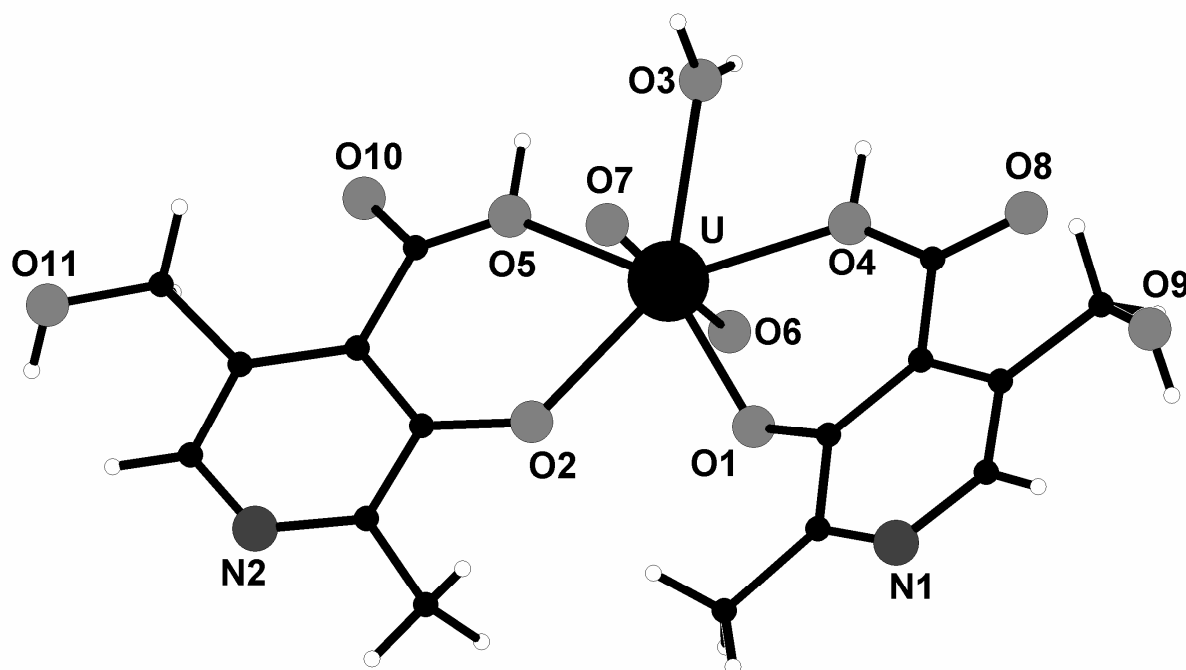


Figura 8. Representação estrutural do complexo $\text{UO}_2(\beta\text{-piracina})_2(\text{H}_2\text{O})$.

Em 2007 Back e colaboradores sintetizaram e caracterizaram os complexos $[\text{UO}_2(\text{pyr}_2\text{pen})(\text{CH}_3\text{OH})]$ e $[\text{UO}_2(\text{pyr}_2\text{dien})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ¹⁸ a partir dos ligantes derivados da piridoxina propileno-diamino-bis (piridoxideneiminato) (pyr_2pen) e {N,N'-bis-(piridoxilideneiminato)₂⁻ dietilenotriamina} e nitrato de uranila hexahidratada. No complexo $[\text{UO}_2(\text{pyr}_2\text{pen})(\text{CH}_3\text{OH})]$, o centro metálico encontra-se coordenado a uma molécula do ligante duplamente desprotonada e a uma molécula de metanol, os ângulos de ligação dos átomos doadores com o centro metálico variam na faixa de 68,56° a 93,72° e, as distâncias de ligação na faixa de 2,260Å a 2,584Å resultando em um número de coordenação igual a sete e geometria de coordenação bipiramidal pentagonal distorcida. Este complexo cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$ e está representado na Figura 9.

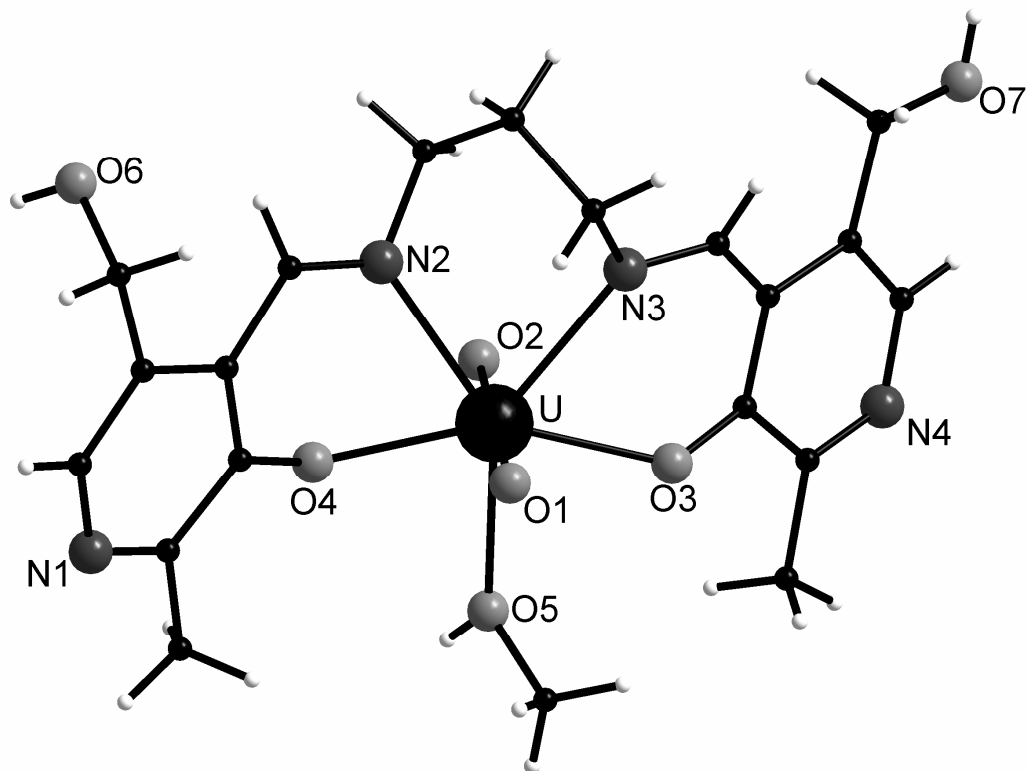


Figura 9. Representação estrutural do complexo $[UO_2(pyr_2pen)(CH_3OH)]$.

O complexo $[UO_2(pyr_2dien).2H_2O]$ cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/n$ onde o centro metálico está coordenado a uma molécula do ligante duplamente desprotonada ocorrendo um número de coordenação igual a sete e geometria de coordenação bipiramidal pentagonal distorcida que pode ser comprovada através dos ângulos de ligações variando na faixa de $66,8^\circ$ a $95,2^\circ$ e das distâncias de ligações dos átomos doadores com o centro metálico na faixa de $1,76\text{\AA}$ a $2,57\text{\AA}$. A representação estrutural do complexo está mostrada na Figura 10.

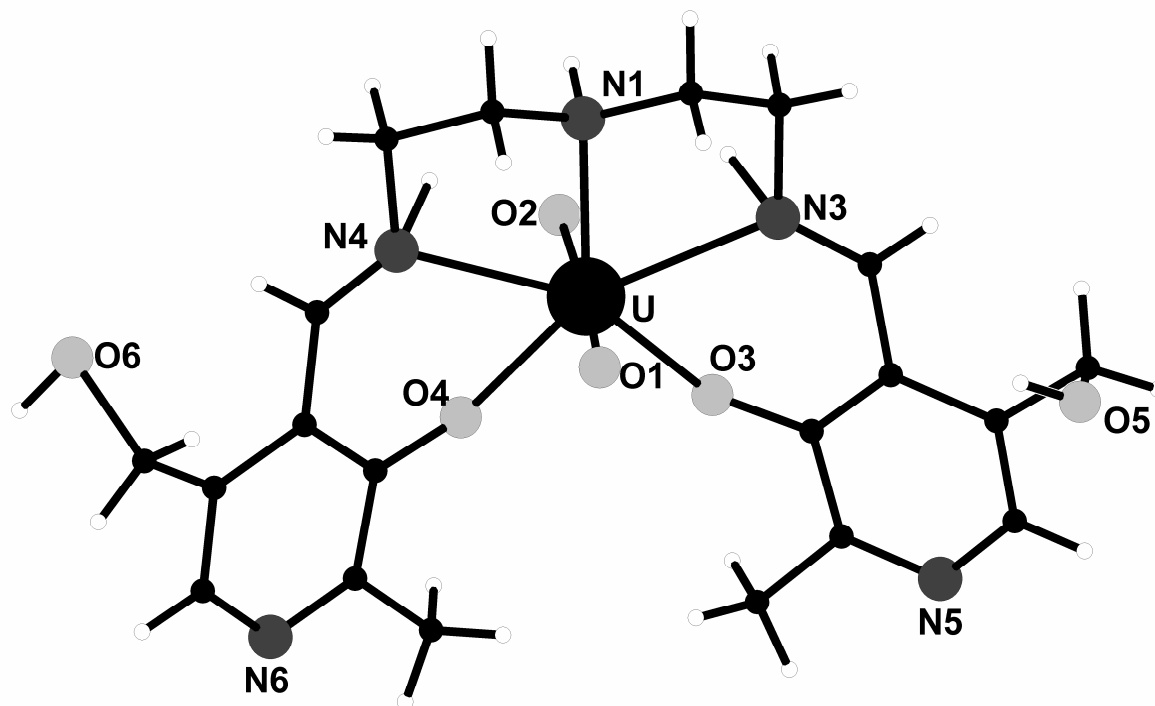


Figura 10. Representação estrutural do complexo $[UO_2(pyr_2dien)].2H_2O$. Por motivo de clareza, as moléculas de água foram omitidas.

Posteriormente, no ano de 2008 Back e colaboradores dando continuidade aos estudos da química de coordenação de urânio com derivados da piridoxina sintetizaram e caracterizaram dois complexos de urânio utilizando o ligante derivado da piridoxina N,N'-bis-(pyridoxilideneimina)-o-benzeno no ano de 2008 ¹⁹. O complexo $[UO_2(H_2pyr_2phen)Cl]NO_3$ sintetizado cristaliza no sistema cristalino triclinico, grupo espacial $P\bar{1}$. O centro metálico está coordenado a uma molécula do ligante desprotonada e a um átomo de cloro. Devido ao número de coordenação sete e aos comprimentos de ligações dos átomos doadores com o centro metálico na faixa de 1,778Å a 2,745Å e ângulos de ligações que variam na faixa de 61,61° a 150,49° a geometria de coordenação resultante é bipiramidal pentagonal distorcida. A carga positiva do complexo é balanceada por um contra íon nitrato. A representação estrutural do complexo $[UO_2(H_2pyr_2phen)Cl]NO_3$ está mostrada na Figura 11.

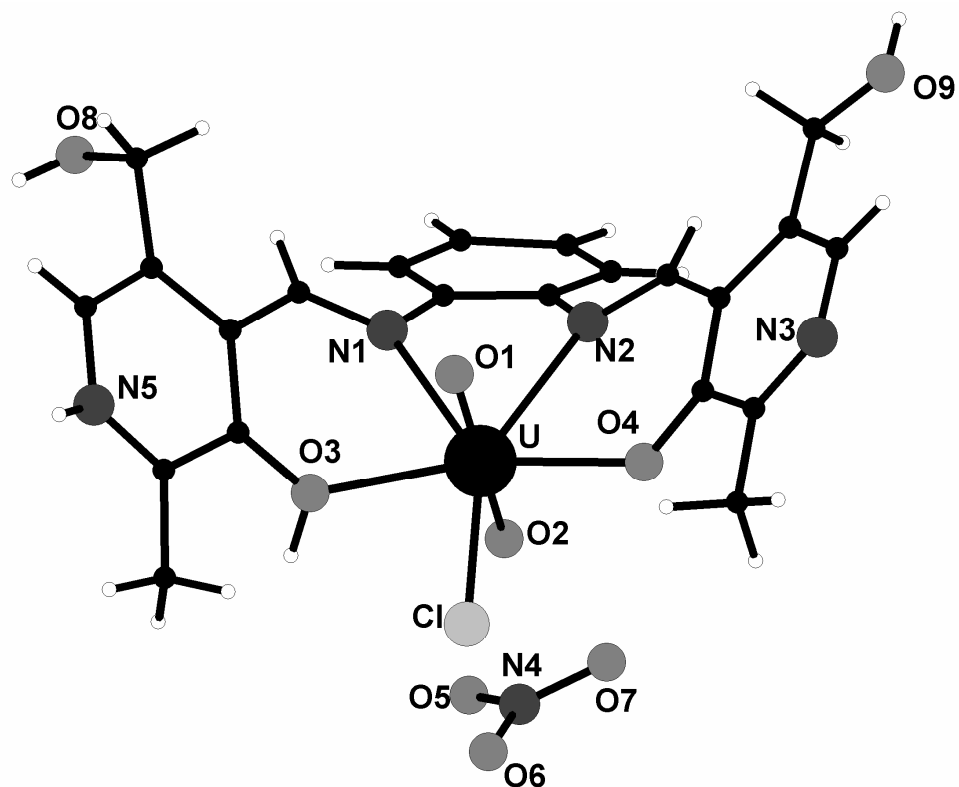


Figura 11. Representação estrutural do complexo $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{pyr}_2\text{phen})\text{Cl}]\text{NO}_3$.

O complexo $[\text{UO}_2(\text{Hpyr}_2\text{phen})\text{Cl}]$ sintetizado cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/n$. O centro metálico está coordenado a uma molécula desprotonada do ligante e a um átomo de cloro ocorrendo número de coordenação sete e geometria de coordenação bipiramidal pentagonal distorcida que pode ser comprovada através dos ângulos e distâncias de ligações que variam nas faixas de $63,03^\circ$ a $161,18^\circ$ e $1,771\text{\AA}$ a $2,7596\text{\AA}$ respectivamente . A projeção estrutural do complexo de urânio está representada na Figura 12.

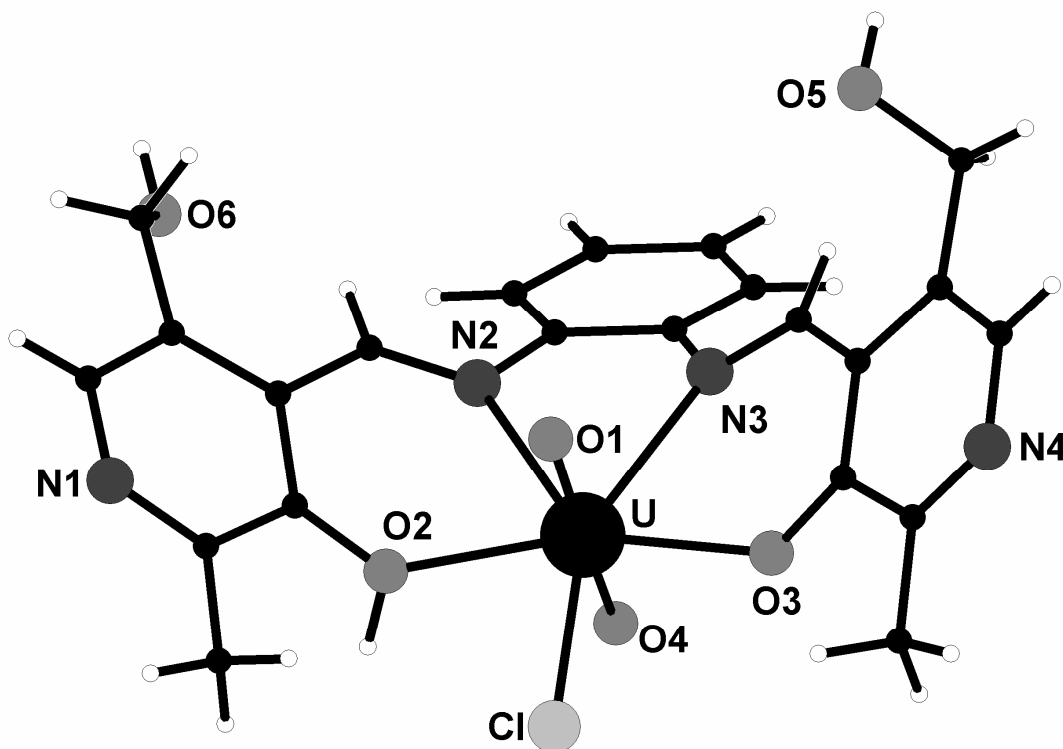


Figura 12. Projeção estrutural do complexo [UO₂(Hpyr₂phen)Cl].

3.4 Química de coordenação do vanádio com derivados da piridoxina.

Em 2004, Correia e colaboradores reportaram a síntese e caracterização de dois complexos de vanádio com ligantes derivados da piridoxina²⁰. Os complexos [VO₂(HRpyr₂en)].3H₂O e [(VO₂)₂(pyren)₂].2H₂O sintetizados cristalizam no sistema monoclinico, grupo espacial *P*2₁/*a*. O complexo [VO₂(HRpyr₂en)].3H₂O contém quatro moléculas na cela unitária, o átomo de vanádio encontra-se coordenado a uma molécula do ligante duplamente desprotonada resultando em um poliedro de coordenação octaédrico distorcido devido a hexacoordenação do átomo metálico e, aos comprimentos das ligações (V=O na faixa de 1,628Å a 1,683Å e V-N 2,308 Å e 2,247Å). A representação estrutural do complexo de vanádio está mostrada na Figura 13.

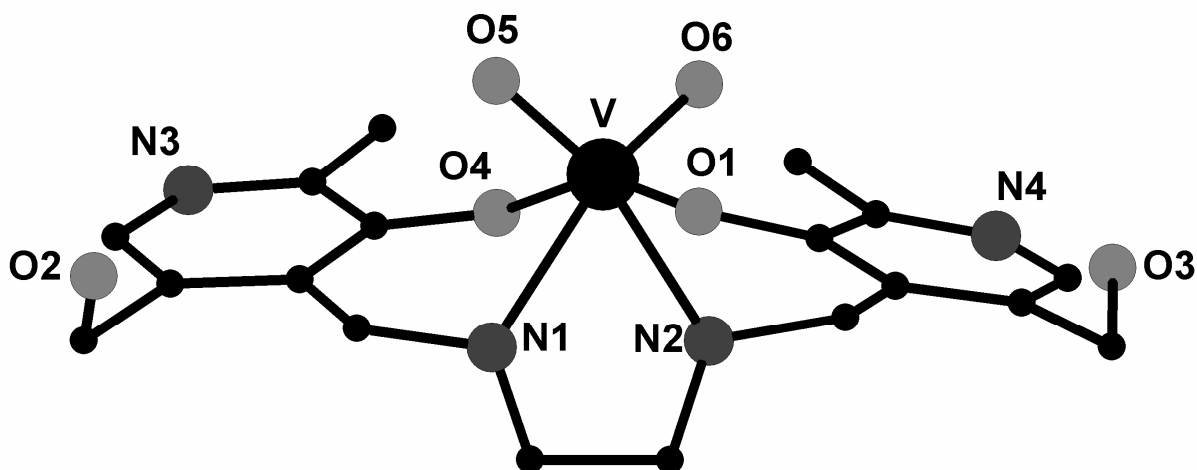


Figura 13. Representação estrutural do complexo $[\text{VO}_2(\text{HRpyr}_2\text{en})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Por motivo de clareza, os átomos de hidrogênio e as moléculas de água foram omitidas.

O complexo $[(\text{VO}_2)_2(\text{pyren})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ é um dímero com ponte bis(μ -oxo), cada átomo de vanádio encontra-se coordenado a uma molécula do ligante desprotonada e, os átomos de oxigênio das pontes μ -oxo estão em posição trans em relação as ligações $\text{V}=\text{O}_3$, resultando em um número de coordenação igual a seis e, poliedros de coordenação octaédricos distorcidos. Estas distorções são explicadas principalmente pelo ângulo formado entre as ligações $\text{O}_1\text{-V-O}_3$ de $107,33^\circ$ e, pelos valores das distâncias de ligações dos centros metálicos com os átomos doadores na faixa de $1,6026\text{\AA}$ a $2,3587\text{\AA}$. A representação estrutural do complexo de vanádio está mostrada na Figura 14.

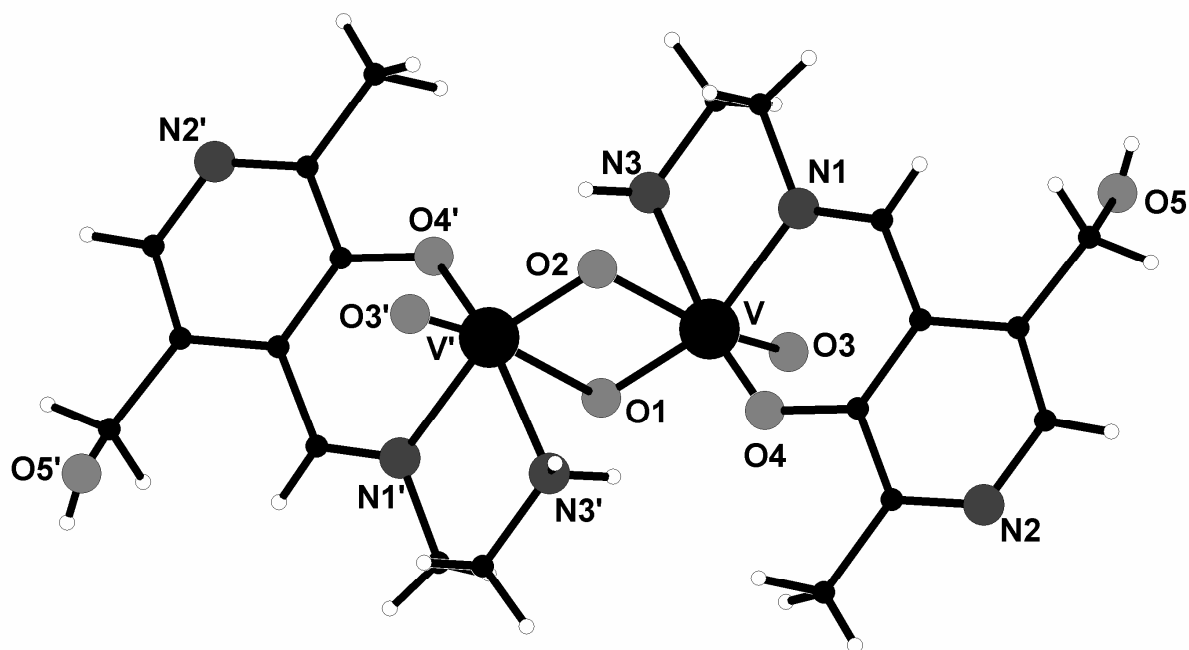


Figura 14. Representação estrutural do complexo $[(VO_2)_2(pyren)_2] \cdot 2H_2O$, por motivo de clareza, as moléculas de água foram omitidas. Transformações de simetria para gerar os átomos equivalentes (') = $2-x, -y, -z$.

Posteriormente, Correia e colaboradores sintetizaram e caracterizaram o complexo $Na^+[VO_2(Rpyr_2en)] \cdot CH_3OH \cdot 3H_2O$ ²¹. Este complexo cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$. O átomo de vanádio está coordenado a uma molécula do ligante duplamente desprotonada e a dois átomos de oxigênio resultando em um número de coordenação seis e geometria de coordenação octaédrica distorcida sendo comprovada pelos ângulos e comprimentos de ligações formados na faixa de $74,2^\circ$ a $163,8^\circ$ e $1,643\text{Å}$ a $2,305\text{Å}$ respectivamente. O átomo de sódio está coordenado a uma molécula do ligante, uma molécula de metanol e, a três moléculas de água, resultando em um número de coordenação cinco e geometria de coordenação piramidal de base quadrada. A projeção estrutural do complexo está representada na Figura 15.

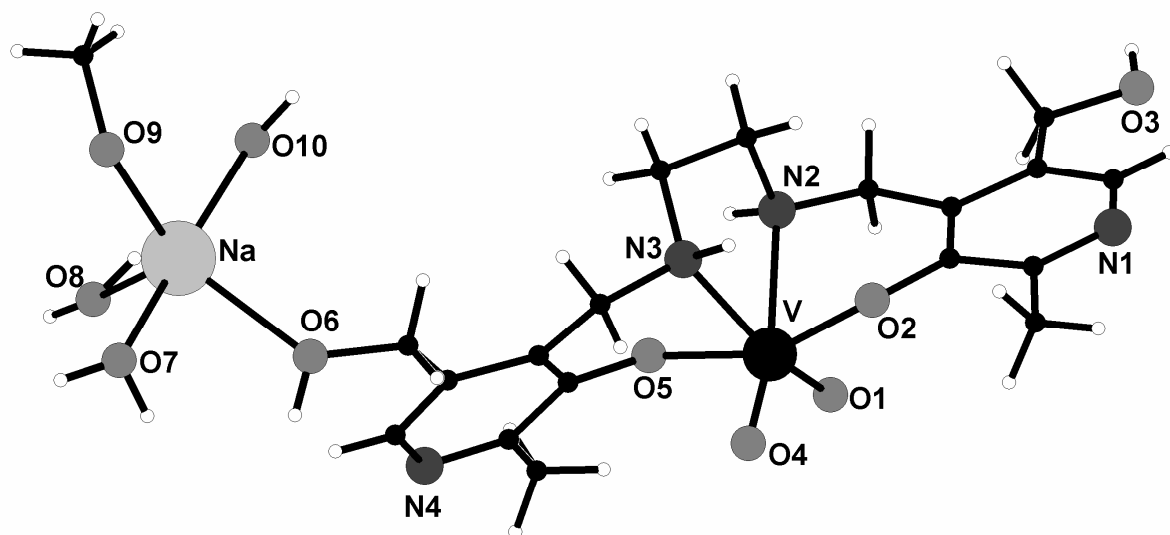


Figura 15. Projeção estrutural do complexo $\text{Na}^+[\text{VO}_2(\text{Rpyr}_2\text{en})].\text{CH}_3\text{OH}.3\text{H}_2\text{O}$.

CAPÍTULO 4.
PARTE EXPERIMENTAL

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Materiais e métodos

4.1.1 Espectroscopia de infravermelho

Os espectros de absorção no infravermelho foram realizados na forma de uma pastilha sólida de KBr, utilizando-se 2-3 mg de amostra por 100 mg de KBr.

Utilizou-se aparelho Bruker IFS-28, no qual abrangia uma janela espectral entre 4000-400 cm^{-1} .

4.1.2 Análise elementar

As análises dos compostos foram realizadas em um Analisador Elementar Thermo Electron CO Soil Analyzer - 1112 series.

4.1.3 Ponto de fusão

Os valores dos pontos de fusão foram registrados em um aparelho digital MQAPEF-301.

4.1.4 Difração de Raios-X

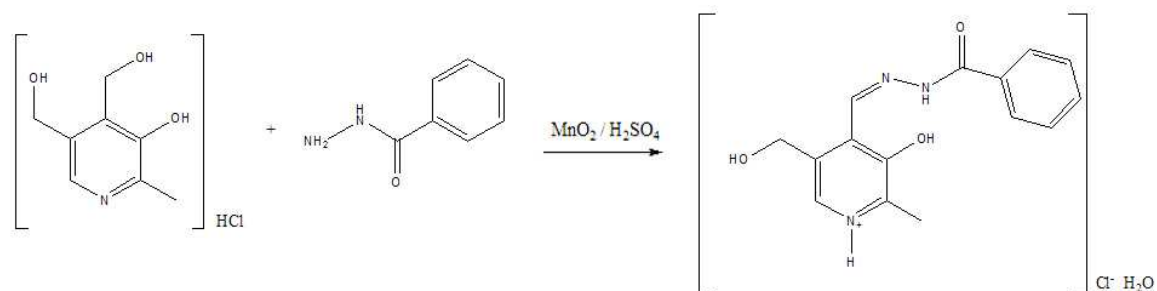
A coleta de dados da difração de raios-X foi realizada em um difratômetro Bruker APEX II com detector de área CCD, datado de um monocromador de grafite e fonte de radiação Mo-K α .

4.1.5 Solventes e reagentes

Solventes e reagentes utilizados são de qualidade P.A.

4.2 Procedimentos gerais

4.2.1 Obtenção do ligante hidrocloreto de {3-hidroxi-5-(hidroximetil)-2-metilpiridina-4-il-metileno}benzohidrazida monohidratada (hhmmbH)Cl.H₂O.



Em um balão, foram dissolvidos 0,08 g (0,39 mmol) de piridoxina em 100 mL de água. Foram adicionados 0,88g de dióxido de manganês 85% nesta solução e 1 mL de ácido sulfúrico concentrado foi adicionado lentamente. A mistura foi aquecida em banho de óleo a uma temperatura de 60- 70° C por 4 horas até a solução ficar incolor ocorrendo oxidação da piridoxina a piridoxal. O ligante (3-hidroxi-5-(hidroximetil)-2-metilpiridin-4-il-metileno) benzohidrazida HCl ; H₂O) precipitou imediatamente com a adição de 1,48 g de benzidrazida. Após a mistura ser aquecida por 10 minutos em banho de óleo a temperatura de 40°C, o ligante foi coletado em filtro, lavado com água destilada e seco. Este ligante foi dissolvido em etanol quente e filtrado. Observou-se a formação de cristais amarelos próprios para análise de Raios-X após uma semana. Rendimento: 86% (0,107g).

4.2.2 Identificação e caracterização do ligante (hhmmbH)Cl.H₂O.

Para identificar e caracterizar o ligante [{3-hidroxi-5-(hidroximetil)-2-metilpiridin-4-il-metileno}benzohidrazida], foram realizadas as seguintes análises:

- Ponto de fusão: 197-198 °C.

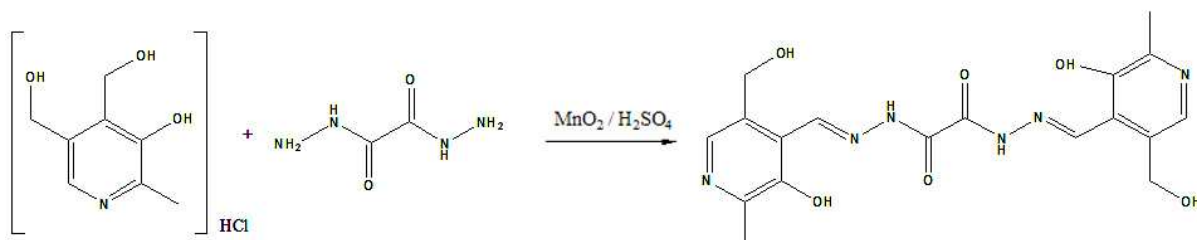
- Análise elementar, valor calculado/experimental em %

C= 53,02 / 53,12; H= 5,34 / 5,41; N= 12,37 / 12,42

- Análise de infravermelho do ligante hidrocloreto de [{3-hidroxi-5-(hidroximetil)-2-metilpiridina-4-il-metileno}benzohidrazida] monohidratada (Capítulo 5).

- Análise cristalina/molecular por difração de raios-X em monocristais (Capítulo 5).

4.2.3 Obtenção do ligante Dihidrazona-bis(piridoxina-1-il) (Pyr₂dihid).



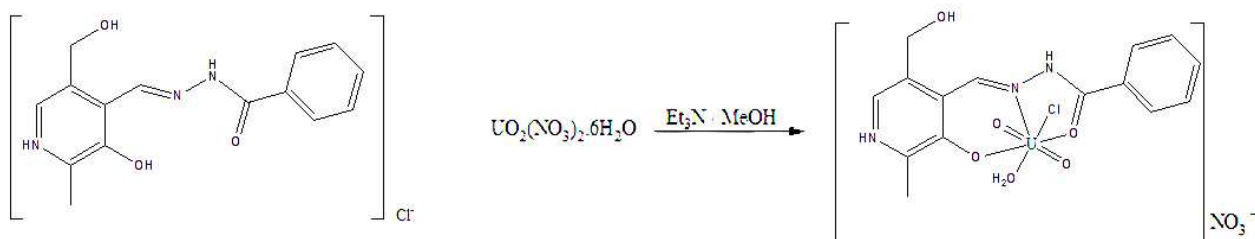
Em um balão, foram dissolvidos 0,191 g (1 mmol) de piridoxina em 100 mL de água. Foram adicionados 0,88g de dióxido de manganês 85% nesta solução, e 1 mL de ácido sulfúrico concentrado foi adicionado lentamente. A mistura foi aquecida em banho de óleo a uma temperatura de 60- 70° C por 4 horas até a solução ficar incolor ocorrendo oxidação da piridoxina a piridoxal. O ligante Dihidrazona-bis(piridoxina-1-il) precipitou imediatamente com a adição de 0,118 g de dihidrazida oxálica. Após a mistura ser aquecida por 10 minutos em banho de óleo a temperatura de 40°C, o ligante foi coletado em filtro, lavado com água destilada e seco. O ligante foi recristalizado em piridina, observando-se a formação de cristais amarelos próprios para análise de Raios-X após 3 dias. Rendimento: 86% (0,167g).

4.2.4 Identificação e caracterização do ligante Dihidrazona-bis(piridoxina-1-il)

Para identificar e caracterizar o ligante Dihidrazona-bis(piridoxina-1-il) foram realizadas as seguintes análises:

- Ponto de fusão: 220° C
- Análise elementar, valor calculado/experimental em %
C= 51,92 / 51,84 ; H= 4,84 / 4,92 ; N= 20,18 / 21,02
- Análise de infravermelho do ligante Dihidrazona-bis(piridoxina-1-il). (Capítulo 5).
- Análise cristalina/molecular por difração de raios-X em monocristais (Capítulo 5).

4.2.5 Síntese do complexo 1.



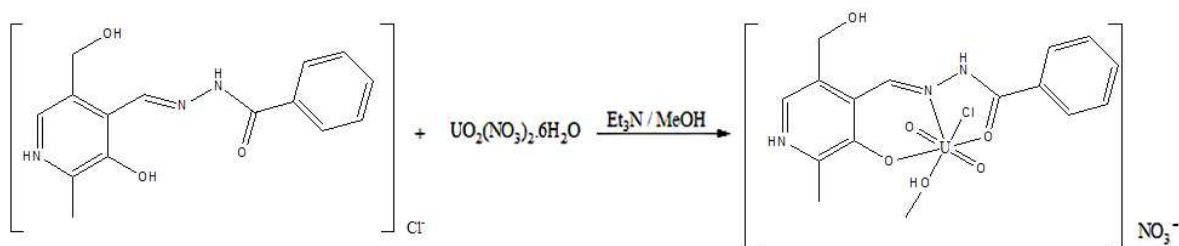
O ligante (hmmmbH)Cl·H₂O (0,084g, 0,25 mmol) foi dissolvido em 15 mL de metanol anidro. A mistura foi mantida em agitação sob atmosfera de Ar por 15 minutos. Após adição de nitrato de uranila hexahidratada (0,063 g, 0,125 mmol), 0,1 mL de trietilamina foi adicionada lentamente e a mistura foi mantida em refluxo por 1 hora. Obteve-se um sólido laranja que foi isolado por filtração e recristalizado em DMSO, observando-se a formação de cristais de coloração laranja próprios para análise de Raios-X após 7 dias. Rendimento: 67% (0,059g).

Ponto de fusão: 199 - 200°C

Análise elementar, valor calculado / experimental em %

C= 25,49 / 25,44; H= 2,99 / 2,94; N= 7,93 / 7,98

4.2.6 Síntese do complexo 2.



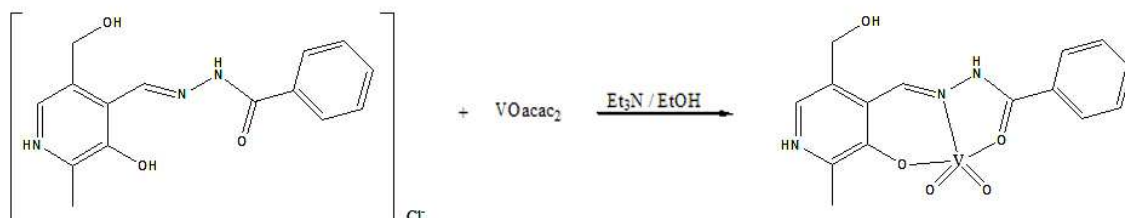
O ligante (hmmmbH)Cl·H₂O (0,067 g, 0,2 mmol) foi dissolvido em 5 mL de metanol anidro e mantido em agitação por 20 minutos. Após adição de nitrato de uranila hexahidratada (0,1 g, 0,2 mmol), 0,05 mL de trietilamina foram adicionados lentamente e a mistura foi mantida em refluxo por 2 h. Desta solução vermelha, cristais vermelhos foram isolados após 5 dias. Rendimento: 74% (0,106g).

Ponto de fusão: 144-145°C

Análise elementar, valor calculado / experimental em %

C= 28,48 / 28,43; H= 3,23 / 3,25; N= 7,82 / 7,86

4.2.7 Síntese do complexo 3.



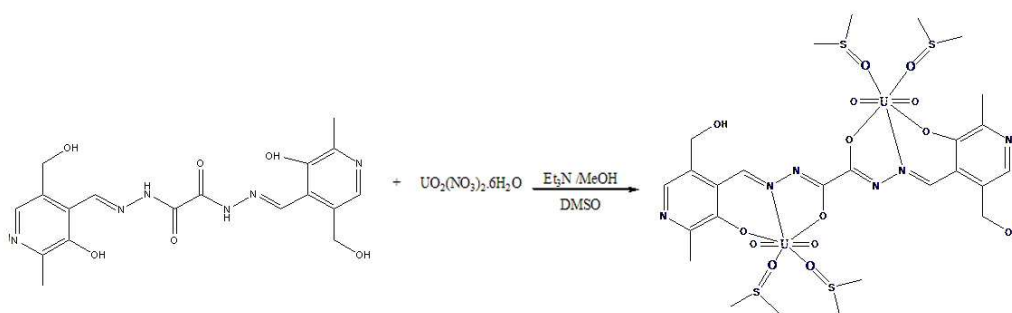
O ligante (hmmmbH)Cl·H₂O (0,034 g, 0,1 mmol) foi dissolvido em 10 mL de etanol anidro e mantido sob agitação por 15 minutos. Após a adição de acetilacetato de vanádio (0,0265g, 0,1 mmol), 0,5 mL de trietilamina foram adicionados lentamente e a mistura foi mantida em refluxo por 1 hora. Desta solução, um precipitado marrom foi separado após 2 dias e recristalizado em piridina. Desta solução foram isolados cristais vermelhos após 4 dias. Rendimento: 72% (0,032g).

Ponto de fusão: 200-201°C

Análise elementar, valor calculado / experimental em %

C= 53,70 / 53,64; H= 4,51 / 4,57; N= 12,52 / 12,48

4.2.8 Síntese do complexo 4.



O ligante (Pyr₂dihid) (0,034 g, 0,05 mmol) foi dissolvido em 10 mL de metanol anidro e mantido sob agitação por 15 minutos. Após a adição de nitrato de uranila hexahidratada (0,05g, 0,1 mmol), 0,5 mL de trietilamina foram adicionados lentamente e a mistura foi mantida em refluxo por 2 horas. Desta solução, um precipitado laranja foi separado após 2 dias e recristalizado em DMSO. Desta solução foram isolados cristais de coloração laranja após 3 dias. Rendimento: 74% (0,047g).

Ponto de fusão: 212-213°C

Análise elementar, valor calculado / experimental em %

C= 24,65 / 24,95 ; H= 3,34 / 3,52 ; N= 6,63 / 6,74 ; S = 10,12 / 11,05

CAPÍTULO 5.

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 Ligante hidrocloreto de [{3-hidroxi-5-(hidroximetil)-2-metilpiridina-4-il-metileno}benzohidrazida] monohidratada

5.1.1 Determinação da estrutura cristalina/molecular por difração de raios-X do ligante cloreto de [{3-hidroxi-5-(hidroximetil)-2-metilpiridina-4-il-metileno}benzohidrazida] monohidratada.

As informações sobre as condições de coleta de dados constam na Tabela 1.

Os dados referentes às coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamentos térmicos anisotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides, bem como os parâmetros térmicos anisotrópicos dos átomos não-hidrogenóides e as coordenadas cristalográficas dos átomos de hidrogênio com os respectivos parâmetros térmicos isotrópicos equivalentes, encontram-se, respectivamente, no Anexo 2.

Tabela 1. Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura do ligante hidrocloreto de [{3-hidroxi-5-(hidroximetil)-2-metilpiridina-4-il-metileno}benzohidrazida] monohidratada.

Fórmula Empírica	$C_{15}H_{18}ClN_3O_4$
Peso molecular (g)	339,77
Temperatura	293(2) K
Radiação utilizada	0,71073 / Mo $K\alpha$
Sistema cristalino / Grupo espacial	Monoclínico / Cc
Parâmetros de cela (Å) (°)	a = 14,5007(11) b = 14,0013(9) c = 8,2625(5) $\alpha = 90$ $\beta = 99,968(5)$ $\gamma = 90$
Volume da cela elementar (Å ³)	1652,20(19)
Número de fórmulas elementares	4
Densidade calculada (Mg/M ³)	1,366
Coefficiente linear de absorção (mm ⁻¹)	0,254
F(000)	712
Dimensões do cristal / Coloração do cristal	0,194 x 0,151 x 0,103 / amarelo
Região de varredura angular, θ (°)	2,04 – 28,34
Índices de varredura	-19 ≤ h ≤ 19 -17 ≤ K ≤ 18 -10 ≤ l ≤ 11
Reflexões coletadas	9563
Reflexões independentes	3980 [R(int) = 0,0343]
Correção de absorção	Gaussiana
Critérios de observação	[I > 2σ(I)]
Restrições / parâmetros	3 / 210
Densidade eletrônica residual (e.Å ⁻³) Max. Min.	0,305; -0,283
Índices de discordância final	R ₁ = 0,0481 / WR ₂ = 0,1136

5.1.2 Discussão da estrutura cristalina/molecular do ligante hidrocloreto de [{3-hidroxi-5-(hidroximetil)-2-metilpiridina-4-il-metileno}benzohidrazida] monohidratada.

O ligante hidrocloreto de [{3-hidroxi-5-(hidroximetil)-2-metilpiridina-4-il-metileno}benzohidrazida] monohidratada (Figura 16) cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial *Cc* (N° 9 em *International Tables for Crystallography*).²²

A cela unitária se apresenta com quatro fórmulas elementares do ligante. Na comparação da projeção do conteúdo da cela elementar e uma cela padrão é possível identificar as operações de simetria pertinentes a este grupo espacial apresentados na Figura 17, porém, devido à disposição espacial das moléculas do ligante, não foi possível representar as operações de simetria com clareza.

As condições de reflexões pertinentes ao grupo espacial *Cc* junto aos elementos de simetria relacionados são apresentados na Tabela 2.

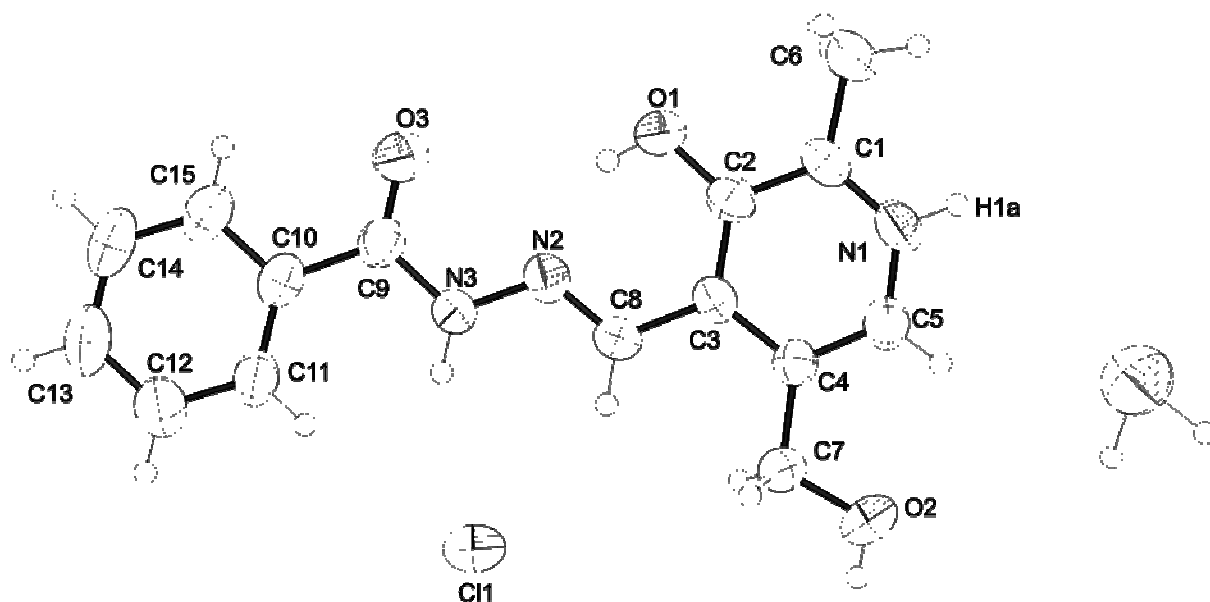


Figura 16. Projeção estrutural do ligante hidrocloreto de [{3-hidroxi-5-(hidroximetil)-2-metilpiridina-4-il-metileno} benzohidrazida] monohidratada. As elipsóides térmicas são representadas com 50% de probabilidade ocupacional.

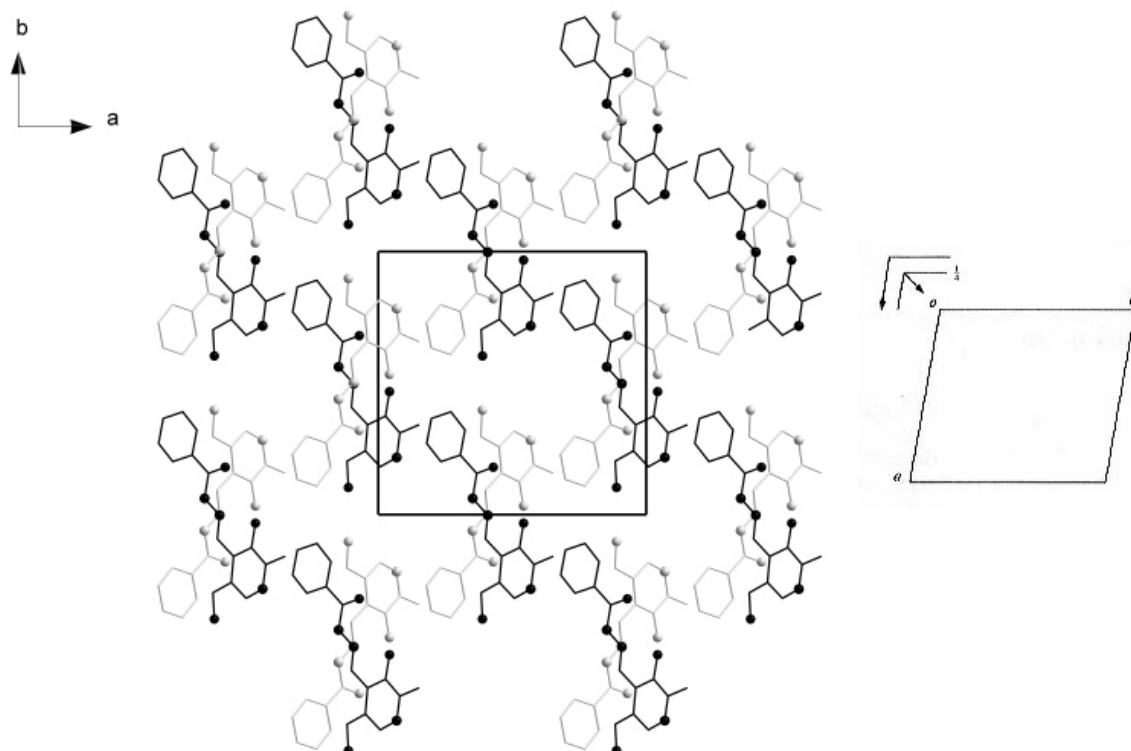


Figura 17. Conteúdo da célula unitária do ligante hidrocloreto de [{3-hidroxi-5-(hidroximetil)-2-metilpiridin-4-il-metileno} benzohidrazida] monohidratada projetada no plano cristalográfico ab . Por motivo de clareza os átomos hidrogenóides, as moléculas de água e os átomos de cloro foram omitidos.

Tabela 2. Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial Cc .

Domínio da condição	Reflexão	Condição de reflexão	Elementos de simetria
Integral	hkl	$h + k = 2n$	C
Zonal	$h0l$	$h, l = 2n$	$c \perp b$
Zonal	$0kl$	$k = 2n$	$b \perp a$
Zonal	$hk0$	$h + k = 2n$	$n \perp c$
Serial	$0k0$	$k = 2n$	$2_1 // b$
Serial	$h00$	$h = 2n$	$2_1 // a$

As interações ente os hidrogênios pirimidínicos e os íons cloreto $H(1a) \cdots Cl(1)$ tem comprimento de ligação de 2,227 Å, este valor está pouco acima do comprimento de ligação de hidrogênio esperado, sendo que na molécula livre da piridoxina este valor é de 2,20 Å.²³ A projeção estrutural do ligante representando as interações $H(1a) \cdots Cl(1)$ está mostrada na Figura 18.

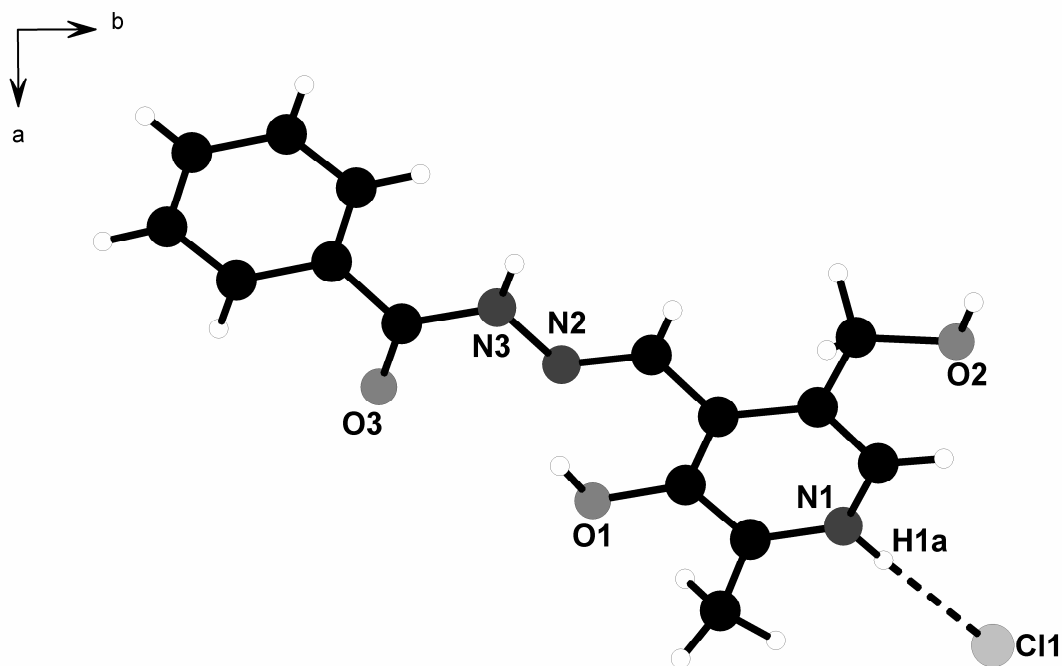


Figura 18. Projeção estrutural do ligante [3-hidroxi-5-(hidroximetil)-2-metilpiridin-4-il-metileno} benzohidrazida] monohidratada no plano cristalográfico *ab*, representando as interações entre os íons cloreto e átomos de hidrogênio. Por motivo de clareza, as moléculas de água foram omitidas.

A distância de ligação C(9)-O(3) é de 1,212(5) Å, sendo que o valor de referência para este caso é 1,23 Å.^{24,26}

O comprimento da ligação N(2)-C(8) é de 1,290(5), caracterizando uma dupla ligação¹. O caráter da ligação entre os átomos N(3)-N(2) é simples, devido ao comprimento da ligação ser 1,361(4) Å, porém este valor é quase intermediário entre uma ligação dupla (1,24 Å) e uma ligação simples (1,44 Å).^{26,27}

O ângulo formado pelos átomos C(1)-N(1)-C(5) é de 124,5(4)°, sendo que o valor do ângulo entre os átomos apresentado na literatura para a molécula da piridoxina é de 119°. ²³

Dados selecionados referentes a comprimentos de ligação e ângulos estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações principais do Ligante hidrocloreto de [{3-hidroxi-5-(hidroximetil)-2-metilpiridina-4-il-metileno}benzohidrazida] monohidratada. O desvio padrão encontra-se entre parênteses.

N(1)-H(1)	0,8600	N(3)-N(2)	1,361(4)
C(2)-O(1)	1,342(5)	O(3)-C(9)	1,212(5)
C(8)-N(2)	1,290(5)	C(9)-N(3)	1,382(5)
C(1)-N(1)-C(5)	124,5(4)	O(1)-C(2)-C(3)	123,7(4)
O(3)-C(9)-N(3)	120,4(4)	O(3)-C(9)-C(10)	123,2(4)
N(2)-C(8)-C(3)	117,8(3)	N(2)-C(8)-C(3)	117,8(3)

5.1.3 Espectroscopia de infravermelho do ligante cloreto de {3-hidroxi-5-(hidroximetil)-2-metilpiridina-4-il-metileno}benzohidrazida monohidratada.

O espectro de infravermelho do ligante cloreto de {3-hidroxi-5-(hidroximetil)-2-metilpiridina-4-il-metileno}benzohidrazida monohidratada foi registrado na região de 4000 a 400 cm⁻¹ e está mostrado na Figura 19.

No espectro de infravermelho do ligante (hmmmbH)Cl.H₂O é observado uma banda em 3392,50 cm⁻¹ correspondente ao estiramento (O-H). As bandas em 3061,31 cm⁻¹ e 2954,57 cm⁻¹ são correspondentes ao estiramento (C-H) do anel aromático e ao estiramento (C-H) alquílicos respectivamente. As bandas em 1688,17 cm⁻¹ e 1249,79 cm⁻¹ correspondem ao estiramento (C=O) e ao estiramento (C-O) fenólico respectivamente. Em 1582,19 cm⁻¹ é evidenciada uma banda de baixa intensidade correspondente ao estiramento (C=N) e, na frequência de 1550,53 cm⁻¹ observa-se o sinal da deformação do anel pirimidínico NH⁺. ²⁵

As principais bandas estão representadas na Tabela 4.

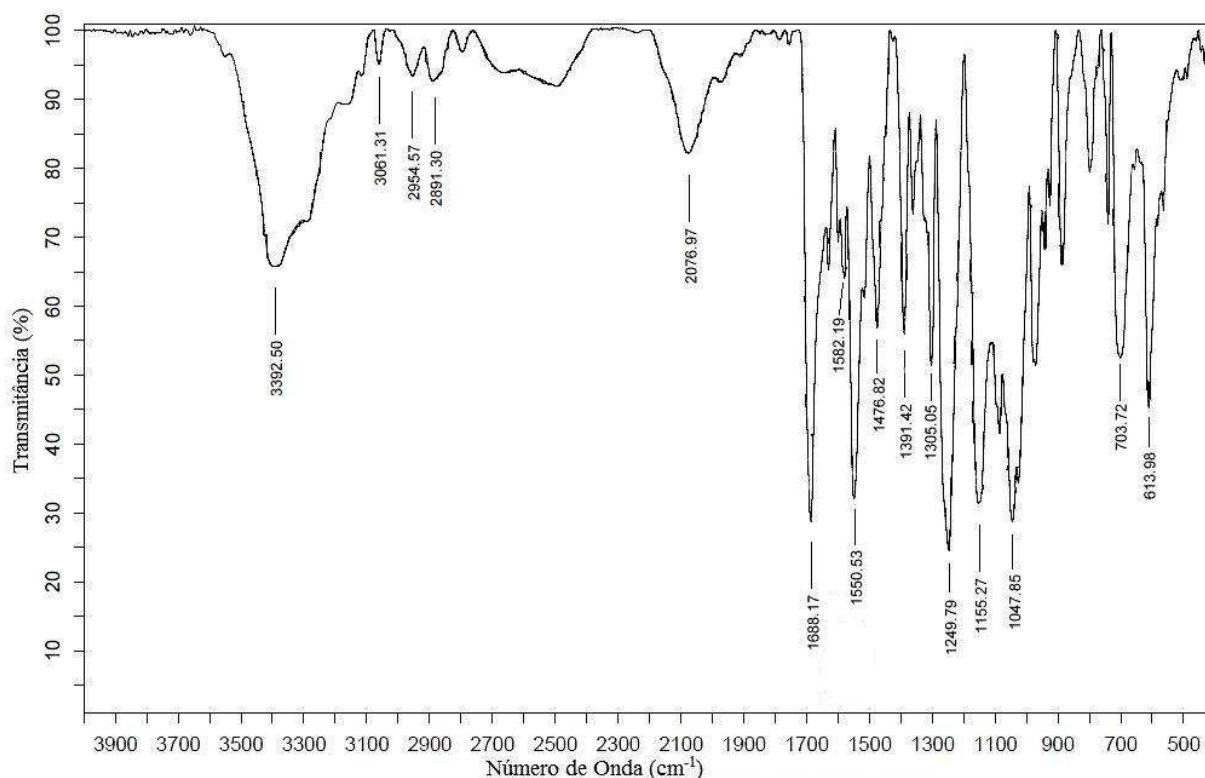


Figura 19. Espectro de infravermelho do ligante cloreto de {3-hidroxi-5-(hidroximetil)-2-metilpiridina-4-il-metileno}benzohidrazida monohidratada.

Tabela 4. Principais bandas de absorção na região do infravermelho para o ligante cloreto de {3-hidroxi-5-(hidroximetil)-2-metilpiridina-4-il-metileno}benzohidrazida monohidratada.

(cm ⁻¹) / Intensidade	Atribuição
3392,50 cm ⁻¹	v (O-H)
3061,31 cm ⁻¹	v (C-H) (anel aromático)
2954,57 cm ⁻¹	v (C-H) (alquílicos)
1688,17 cm ⁻¹	v (C=O)
1249,79 cm ⁻¹	v (C-O) (fenólico)
1582,19 cm ⁻¹	v (C=N)
1550,53 cm ⁻¹	δ NH ⁺ (anel pirimidínico)

5.2 Ligante Dihidrazona-bis(piridoxina-1-il).

5.2.1 Determinação da estrutura cristalina/molecular por difração de raios-X do ligante Dihidrazona-bis(piridoxina-1-il).

As informações sobre as condições de coleta de dados constam na Tabela 5.

Os dados referentes às coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamentos térmicos anisotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides, bem como os parâmetros térmicos anisotrópicos dos átomos não-hidrogenóides e as coordenadas cristalográficas dos átomos de hidrogênio com os respectivos parâmetros térmicos isotrópicos equivalentes, encontram-se, respectivamente, no Anexo 3.

5.2.2 Discussão da estrutura cristalina/molecular do ligante Dihidrazona-bis(piridoxina-1-il).

O ligante Dihidrazona-bis(piridoxina-1-il) (Figura 20) cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$ (N° 14 em *International Tables for Crystallography*).²² Este grupo espacial apresenta uma simetria de Laue $2/m$. Os dois operadores de simetria contidos no grupo (2_1 e i), referem-se a um eixo de rotação-translação (2_1) na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ e ao centro de inversão, respectivamente. Na comparação da projeção do conteúdo da cela elementar e uma cela padrão é possível identificar as operações de simetria pertinentes a este grupo espacial apresentados na Figura 21 porém, devido à disposição espacial das moléculas do ligante, não foi possível representar as operações de simetria com clareza. A cela unitária se apresenta com quatro fórmulas elementares do ligante.

As condições de reflexões pertinentes ao grupo espacial $P2_1/c$ junto aos elementos de simetria relacionados são apresentados na Tabela 6.

Tabela 5. Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura do ligante Dihidrazona-bis(piridoxina-1-il).

Fórmula Empírica	$C_{23} H_{25} N_7 O_6$
Peso molecular (g)	495,28
Temperatura	293(2) K
Radiação utilizada	0,71073 / Mo $K\alpha$
Sistema cristalino / Grupo espacial	Monoclinico / $P2_1/c$
Parâmetros de cela (Å) (°)	a = 8,7333(2) b = 7,40380(10) c = 21,5982(4) $\alpha = 90$ $\beta = 90,9310(10)$ $\gamma = 90$
Volume da cela elementar (Å ³)	1396,35(5)
Número de fórmulas elementares	4
Densidade calculada (Mg/M ³)	1,367
Coefficiente linear de absorção (mm ⁻¹)	0,099
F(000)	604
Dimensões do cristal / Coloração do cristal	0,085 x 0,138 x 0,240 / amarelo
Região de varredura angular, θ (°)	1,89 – 27,88
Índices de varredura	-11 ≤ h ≤ 11 -8 ≤ k ≤ 9 -28 ≤ l ≤ 28
Reflexões coletadas	13505
Reflexões independentes	3334 [R(int) = 0,0352]
Correção de absorção	Semi-empirico de equivalentes
Critérios de observação	[I] > 2σ(I)
Restrições / parâmetros	0 / 190
Densidade eletrônica residual (e.Å ⁻³) Max. Min.	0,307; -0,349
Índices de discordância final	R1 = 0,0447 / wR2 = 0,1272

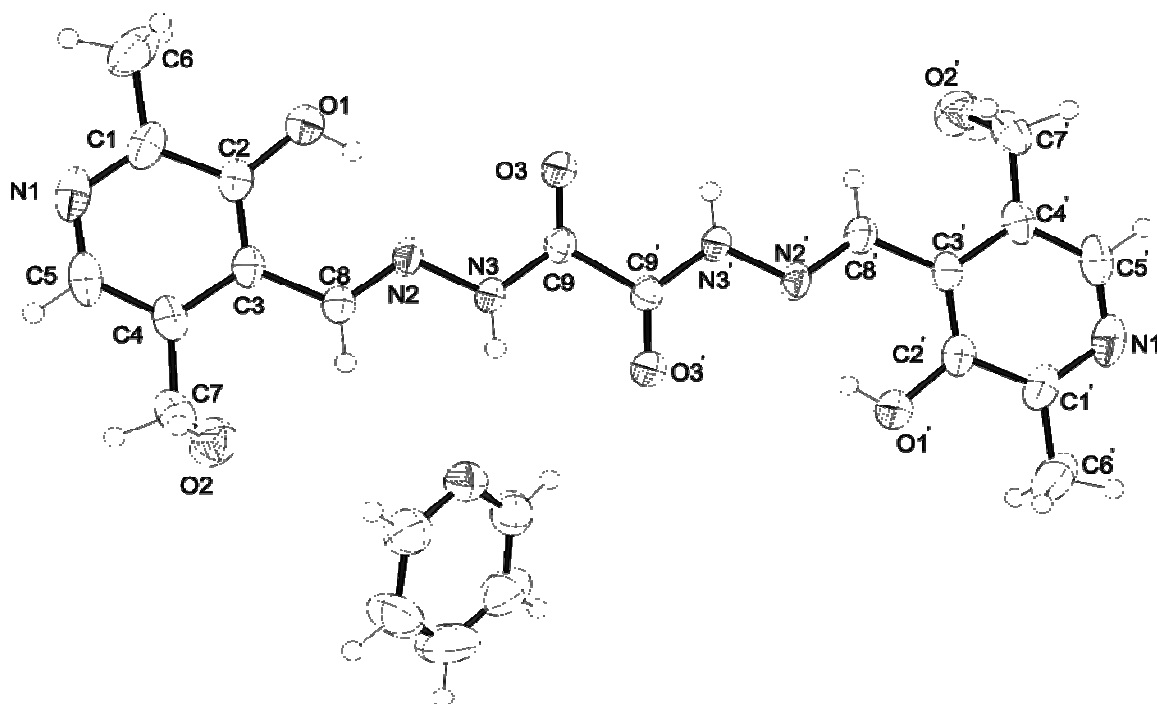


Figura 20. Projeção estrutural do ligante Dihidrazona-bis(piridoxina-1-il).

Tabela 6. Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial $P2_1/c$.

Domínio da condição	Reflexão	Condição de reflexão	Elementos de simetria
Geral	hkl	-	P
Zonal	$h0l$	$L = 2n$	$c \perp b$
Serial	$0k0$	$K = 2n$	$2_1 // b$

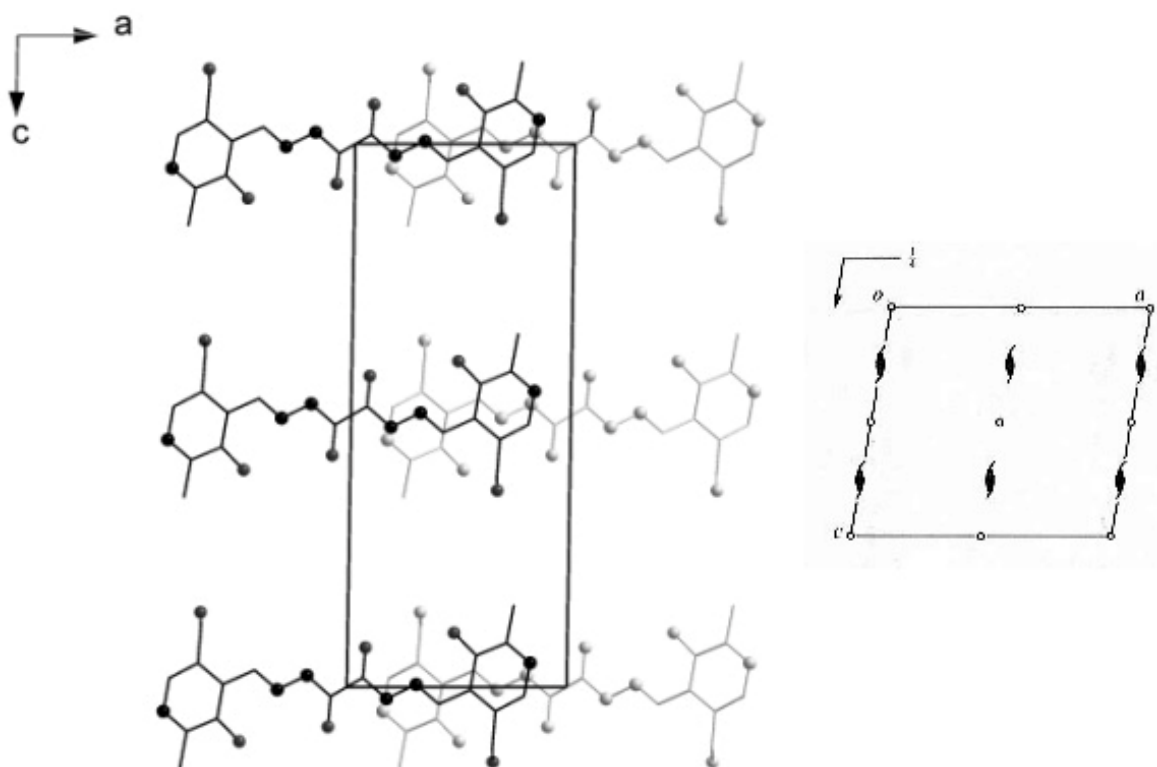


Figura 21. Conteúdo da cela unitária do ligante Dihidrazona-bis(piridoxina-1-il) projetada no plano cristalográfico *ac*. Por motivo de clareza, as moléculas de solvente livre e os átomos de hidrogênio foram omitidos.

A distância de ligação C(9)-O(3) e C(9)'-O(3)' é de 1,2190(19) Å, sendo que o valor de referência para este caso é 1,23 Å.^{24,27}

Os comprimentos das ligações N(2)-C(8) e N(2)'-C(8)' são de 1,275(2), caracterizando duplas ligações. O caráter da ligação entre os átomos N(3)-N(2) e N(3)'-N(2)' é simples, devido ao comprimento da ligação ser 1,3790(18) Å, valor muito próximo ao encontrado na literatura de 1,40 Å.^{26,27}

O ângulo formado pelos átomos C(1)-N(1)-C(5) e C(1)'-N(1)'-C(5)' é de 118,17(16)°, valor este próximo ao ângulo na molécula de piridoxina o valor do ângulo entre os átomos apresentado na literatura é de 119°. ²³

Dados selecionados referentes a comprimentos de ligação e ângulos estão descritos na Tabela 7.

Tabela 7. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações principais do Ligante Dihidrazona-bis(piridoxina-1-il). O desvio padrão encontra-se entre parênteses.

C(2)-O(1)	1,342(5)	O(3)-C(9)	1,212(5)
C(8)-N(2)	1,290(5)	C(9)-N(3)	1,341(2)
N(3)-N(2)	1,361(4)	C(7)-O(2)	1,418(2)
C(1)-N(1)-C(5)	118,17(16)	N(2)-C(8)-C(3)	119,47(16)
O(3)-C(9)-N(3)	125,75(14)	O(3)-C(9)-C(9)'	121,66(18)
N(2)-C(8)-C(3)	117,53(14)	N(3)-C(9)-C(9)'	112,59(17)
O(1)-C(2)-C(3)	123,45(15)		

5.2.3 Espectroscopia de infravermelho do ligante Dihidrazona-bis (piridoxina-1-il).

O espectro de infravermelho do ligante Dihidrazona-bis(piridoxina-1-il) foi registrado na região de 4000 a 400 cm⁻¹ e está mostrado na Figura 22.

Observa-se na frequência de 3194,90 cm⁻¹ uma banda correspondente ao estiramento (N-H). A banda em 3021,04 cm⁻¹ corresponde ao estiramento (C-H) do anel aromático. As bandas em 1718,27 cm⁻¹ e 1256,26 cm⁻¹ correspondem ao estiramento (C=O) e ao estiramento (C-O) fenólico respectivamente. Em 1529,22 cm⁻¹ evidencia-se uma banda correspondente ao estiramento (C=N). ²⁵

As principais bandas estão representadas na Tabela 8.

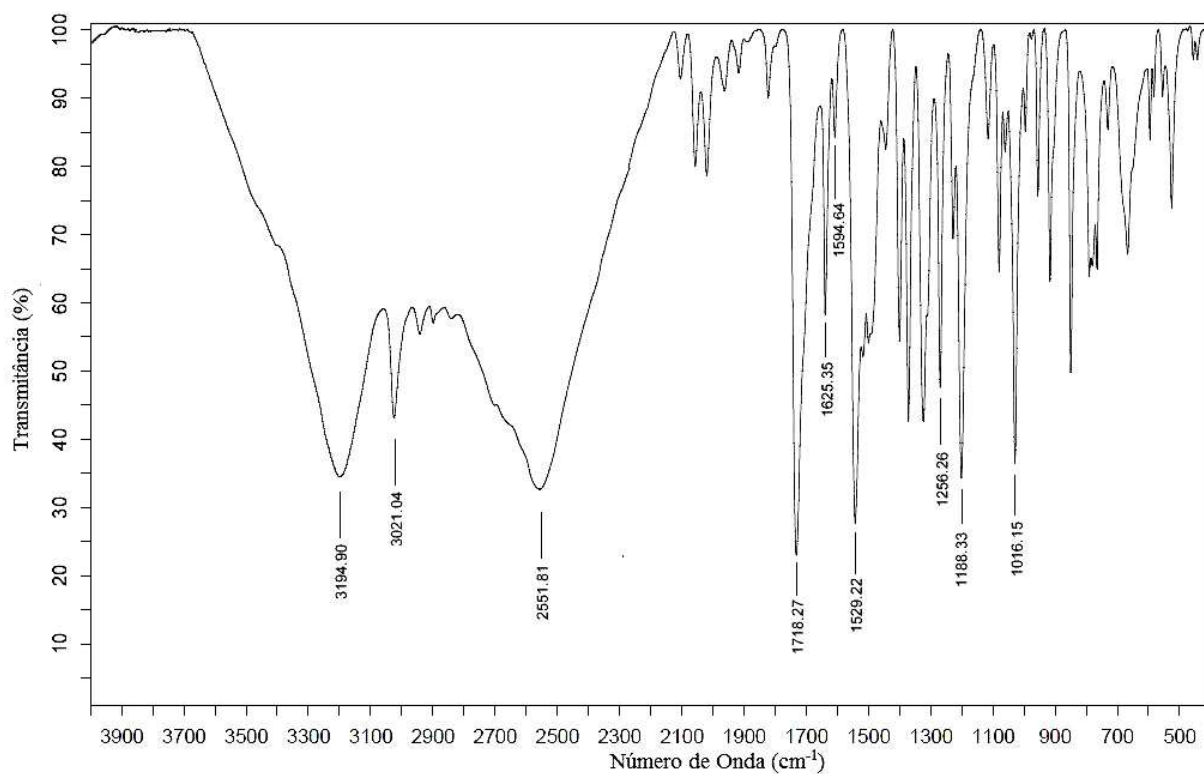


Figura 22. Espectro de infravermelho do ligante Dihidrazona-bis(piridoxina-1-il).

Tabela 8. Principais bandas de absorção na região do infravermelho para o ligante Dihidrazona-bis(piridoxina-1-il).

(cm^{-1}) / Intensidade	Atribuição
3194,90 cm^{-1}	ν (N-H)
3021,04 cm^{-1}	ν (C-H) (anel aromático)
1718,27 cm^{-1}	ν (C=O)
1256,26 cm^{-1}	ν (C-O) (fenólico)
1529,29 cm^{-1}	ν (C=N)

5.3 Complexo 1

5.3.1 Determinação da estrutura cristalina/molecular por difração de raios-X do complexo 1.

As informações sobre as condições de coleta de dados constam na tabela 9.

Os dados referentes às coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamentos térmicos anisotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides, bem como os parâmetros térmicos anisotrópicos dos átomos não-hidrogenóides e as coordenadas cristalográficas dos átomos de hidrogênio com os respectivos parâmetros térmicos isotrópicos equivalentes, encontram-se, respectivamente, no Anexo 4.

5.3.2 Discussão da estrutura cristalina/molecular do complexo 1.

O complexo 1 (Figura 23) cristaliza no sistema triclínico, grupo espacial $P\bar{1}$ (N° 2 em *International Tables for Crystallography*).²²

A ausência de uma sistemática nas condições de reflexão da classe integral (hkl) das reflexões coletadas indicou um tipo de Bravais P para a cela unitária em questão. Após realizar uma análise das condições de reflexão, não foi possível encontrar uma simetria de Laue superior a $\bar{1}$. A cela triclínica inclui duas fórmulas elementares do complexo. Na comparação da projeção do conteúdo da cela elementar e uma cela padrão é possível identificar o operador de simetria contido neste grupo espacial (i), que se refere ao centro de inversão cristalográfico mostrado na Figura 24.

Tabela 9. Dados da coleta de intensidades e do refinamento do complexo 1.

Fórmula Empírica	C ₁₅ H ₂₁ N ₄ O ₁₁ Cl U
Peso molecular (g)	706,84
Temperatura	293(2) K
Radiação utilizada	0,71073 / Mo K α
Sistema cristalino / Grupo espacial	Triclinico / $P\bar{1}$
Parâmetros de cela (Å) (°)	a = 8,24820(10) b = 11,00600(10) c = 12,81500(10) α = 85,6110(10) β = 82,2810(10) γ = 73,5750(10)
Volume da cela elementar (Å ³)	1104,846(19)
Número de fórmulas elementares	2
Densidade calculada (Mg/M ³)	2,125
Coefficiente linear de absorção (mm ⁻¹)	7,530
F(000)	672
Dimensões do cristal / Coloração do cristal	0,307 x 0,157 x 0,07 / laranja
Região de varredura angular, θ (°)	2,56 – 27,20
Índices de varredura	-10 \leq h \leq 10 -14 \leq k \leq 14 -16 \leq l \leq 16
Reflexões coletadas	19869
Reflexões independentes	4914 [R(int) = 0,0258]
Correção de absorção	Gaussiana
Critérios de observação	[I] $>$ 2 σ (I)]
Restrições / parâmetros	3 / 289
Densidade eletrônica residual (e.Å ⁻³) Max. Min.	0,483 ; -0,692
Índices de discordância final	R1 = 0,0195, wR2 = 0,0453

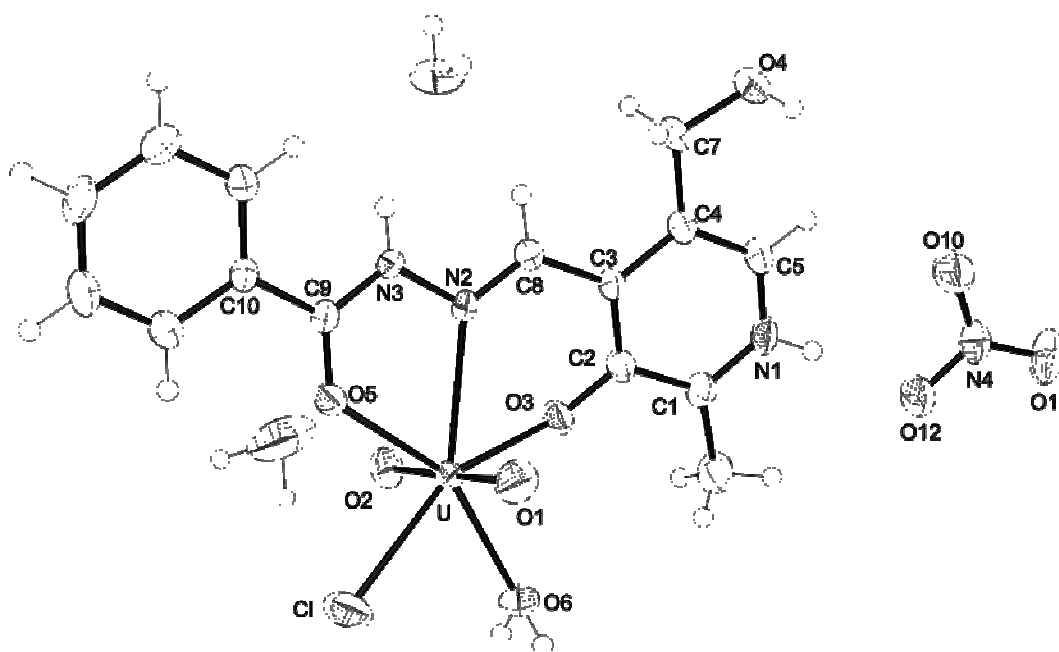


Figura 23. Representação estrutural do complexo 1. As elipsóides térmicas são representadas com 50% de probabilidade ocupacional.

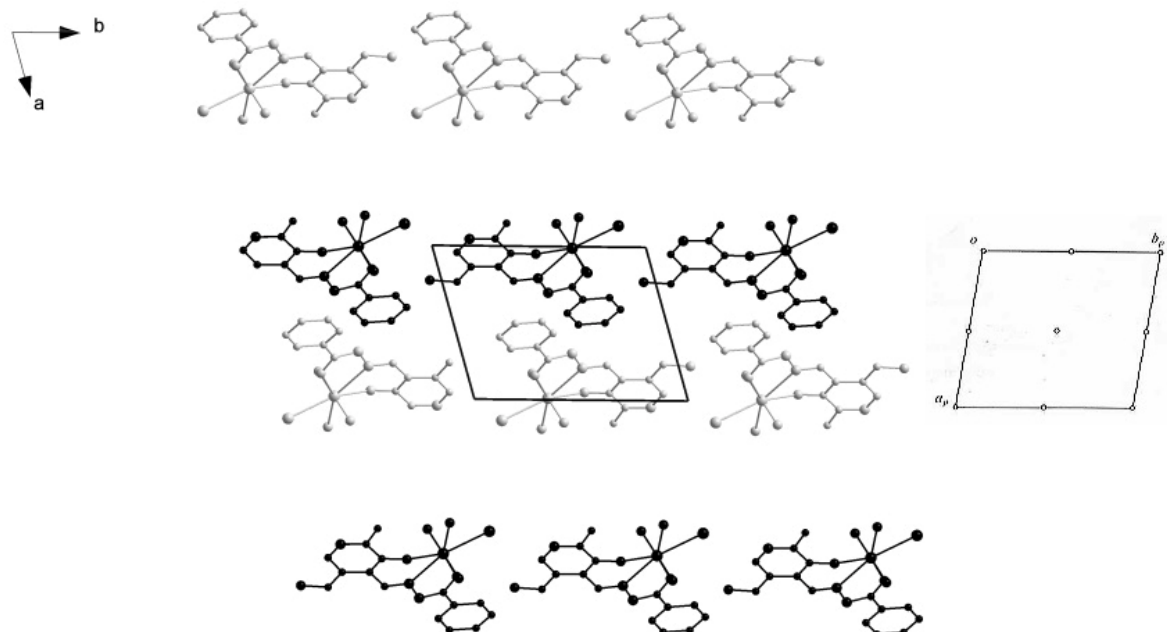


Figura 24. Conteúdo da cela unitária do complexo 1 projetada no plano cristalográfico *ab*. Por motivos de clareza foram omitidos os átomos de hidrogênio, os íons nitrato e as moléculas de solvente livres.

No complexo 1 o átomo de urânio (VI) está coordenado a uma molécula do ligante na forma tridentada, a sexta e sétima posições do poliedro de coordenação para o átomo de urânio, são ocupadas por um átomo de cloro e uma molécula de água.

O centro metálico apresenta um número de coordenação igual a sete, o que confere ao átomo de urânio uma geometria de coordenação na forma de uma bipirâmide pentagonal distorcida (Figura 25). Esta afirmação pode ser comprovada através da existência de um ângulo O(1)-U-O(2) com o valor de 179,27(11), além de outros ângulos de ligações de valores que variam na faixa de 61,47(8)° a 78,81(9)°, que são eles O(5)-U-N(2) 61,47(8)°, O(3)-U-N(2) 67,49(8)°, O(5)-U-Cl 75,57(6)°, O(6)-U-Cl 77,5(7)° e O(3)-U-O(6) 78,81(9)°. Estes valores de ângulos de ligações estão de acordo com outros complexos de urânio encontrados na literatura.^{17, 19}

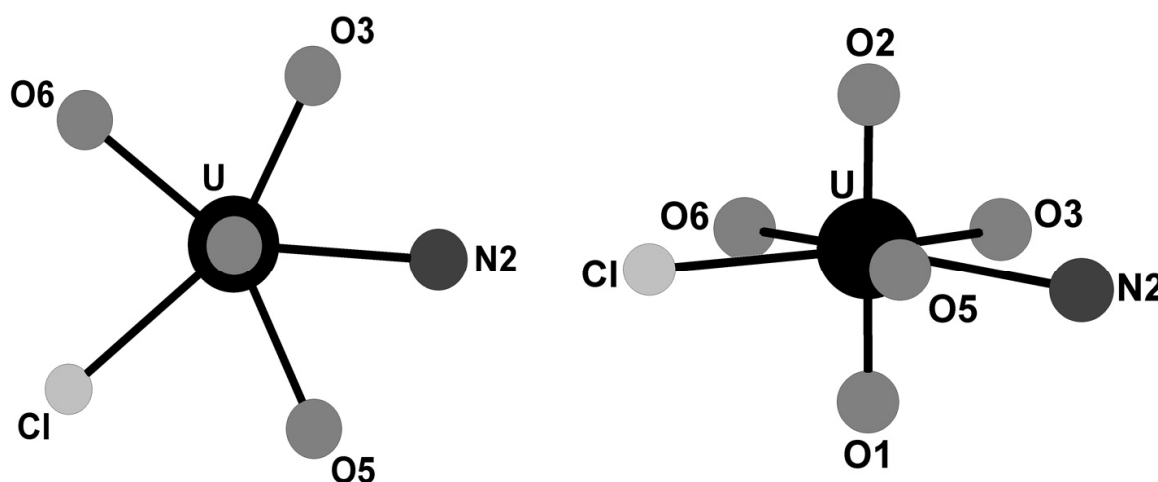


Figura 25. Representação da esfera de coordenação do átomo de urânio no complexo 1 vista do topo (esq.) e vista lateral (dir.) com os ligantes oxo nas posições apicais, mostrando as distorções no plano equatorial do composto.

Os comprimentos de ligações entre o centro metálico e os átomos doadores variam na faixa de 2,237(2) Å a 2,7156(9) Å que são eles U-O(3) 2,237(2) Å, U-O(6) 2,396(2) Å, U-O(5) 2,425(2) Å, U-N(2) 2,659(3) Å e, U-Cl 2,7156(9) Å. O comprimento de ligação entre C(2)-O(3) é de 1,304(4) Å, quando comparado ao valor da molécula de ligante não coordenada que é de 1,342(5) Å observa-se uma diminuição desta grandeza. O ângulo

formado pelos átomos C(1)-N1-C(5) é de 124,7(3)°, sendo este valor comparado ao ligante não coordenado que é de 124,5(4)°.

Observa-se um comprimento maior na ligação entre os átomos de carbono e oxigênio dos grupamentos carboxila. Este maior comprimento deve-se ao enfraquecimento da ligação C=O devido à coordenação do átomo de oxigênio ao centro metálico. A distância de ligação O(5)-C(9) é de 1,255(4) Å, sendo que o valor de referência para este caso é 1,23 Å.^{24, 27}

A distância entre N(3)-N(2), 1,390(3) Å, apresenta um valor quase intermediário entre uma ligação simples N-N (1,44 Å) e uma ligação dupla N=N (1,24 Å).^{26, 27}

Dados selecionados referentes a comprimentos de ligação e ângulos estão descritos na Tabela 10.

Tabela 10. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações principais do complexo 1. O desvio padrão encontra-se entre parênteses.

U-O(1)	1,768(3)	O(5)-C(9)	1,255(4)
U-O(2)	1,767(3)	N(2)-C(8)	1,280(4)
U-O(3)	2,237(2)	O(4)-C(7)	1,405(4)
U-O(5)	2,425(2)	C(1)-N(1)	1,332(4)
U-O(6)	2,396(2)	N(1)-C(5)	1,347(5)
U-N(2)	2,634(3)	N(3)-N(2)	1,390(3)
U-Cl	2,7156(9)	N(3)-C(9)	1,334(4)
C(2)-O(3)	1,304(4)		
O(1)-U-O(2)	179,27(11)	O(2)-U-O(6)	91,31(11)
O(5)-U-N(2)	61,47(8)	O(2)-U-O(3)	90,03(11)
O(3)-U-N(2)	67,49(8)	O(2)-U-N(2)	97,18(11)
O(5)-U-Cl	75,57(6)	O(2)-U-O(5)	87,60(11)
O(6)-U-Cl	77,56(7)	O(2)-U-Cl	92,26(9)
O(1)-U-O(6)	89,32(12)	C(1)-N(1)-C(5)	124,7(3)
O(1)-U-O(3)	89,73(12)	N(3)-N(2)-U	114,55(17)
O(1)-U-N(2)	82,09(11)	C(9)-N(3)-N(2) C(9)-	117,0(3)
O(1)-U-O(5)	92,01(12)	O(5)-U	126,7(2)
O(1)-U-Cl	88,24(10)	C(2)-O(3)-U	137,8(2)
O(3)-U-O(6)	78,81(9)	C(2)-C(3)-C(8)	121,4(3)

5.3.3 Espectroscopia de infravermelho do complexo 1.

O espectro de infravermelho do complexo 1 foi registrado na região de 4000 a 400 cm^{-1} e está mostrado na Figura 26.

No espectro de infravermelho do complexo 1 observa-se uma banda em 3411,37 cm^{-1} devido aos estiramentos OH da molécula de água coordenada ao centro metálico do complexo 1.

As bandas em 1564,04 cm^{-1} e 2763,64 cm^{-1} são atribuídas à deformação do anel pirimidínico NH^+ e ao estiramento simétrico N^+-H do anel pirimidínico respectivamente.²⁵

Observa-se o desaparecimento da banda na frequência de 1688,17 cm^{-1} referente ao estiramento (C=O) devido à coordenação do grupamento carbonila ao centro metálico e, em 1307,08 cm^{-1} evidencia-se o sinal do estiramento (C-O)_{fenol}.

Em 1603,72 cm^{-1} observa-se uma banda que corresponde ao estiramento (C=N) do grupo imino e, na frequência de 1384,35 cm^{-1} pode-se observar uma banda atribuída ao estiramento simétrico (N-O), indicando a presença do íon nitrato, atuando como contra-íon.

Na frequência de 917,58 cm^{-1} constata-se uma banda de média intensidade que se refere ao estiramento assimétrico da uranila $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ ²⁸ que foi de fundamental importância para a caracterização do complexo 1, sugerindo a presença da uranila no complexo, evidenciando a proposta apresentada na Figura 23.

As principais bandas estão representadas na Tabela 11.

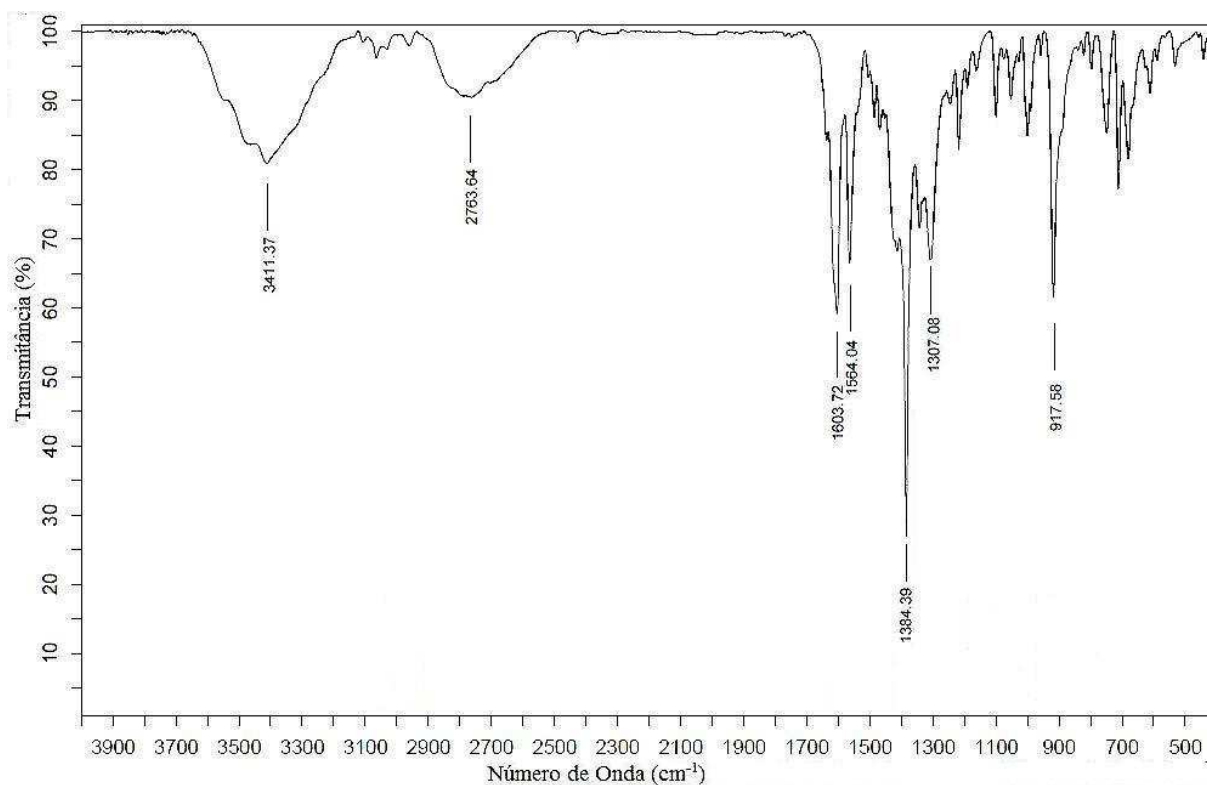


Figura 26. Espectro de infravermelho do Complexo 1.

Tabela 11. Principais bandas de absorção na região do infravermelho para o Complexo 1.

(cm^{-1}) / Intensidade	Atribuição
3411,37 cm^{-1}	ν (O-H) (água)
1307,08 cm^{-1}	ν (C-O) (fenol)
1564,04 cm^{-1}	δ NH^+ (anel pirimidínico)
2763,64 cm^{-1}	ν (N^+ -H)
1603,72 cm^{-1}	ν (C=N)
1384,35 cm^{-1}	ν (N-O)
917,58 cm^{-1}	N Ass (O=U=O)

5.4 Complexo 2

5.4.1 Determinação da estrutura cristalina/molecular por difração de raios-X do complexo 2.

As informações sobre as condições de coleta de dados constam na tabela 12.

Os dados referentes às coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamentos térmicos anisotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides, bem como os parâmetros térmicos anisotrópicos dos átomos não-hidrogenóides e as coordenadas cristalográficas dos átomos de hidrogênio com os respectivos parâmetros térmicos isotrópicos equivalentes, encontram-se, respectivamente, no Anexo 5.

5.4.2 Discussão da estrutura cristalina/molecular do complexo 2.

O complexo 2 (Figura 27) cristaliza no sistema triclínico, grupo espacial $P\bar{1}$ (Nº 2 em *International Tables for Crystallography*).²²

A ausência de uma sistemática nas condições de reflexão da classe integral (hkl) das reflexões coletadas indicou um tipo de Bravais P para a cela unitária em questão. Após realizar uma análise das condições de reflexão, não foi possível encontrar uma simetria de Laue superior a $\bar{1}$. A cela triclínica inclui duas fórmulas elementares do complexo. Na comparação da projeção do conteúdo da cela elementar e uma cela padrão é possível identificar o operador de simetria contido neste grupo espacial (i), que se refere ao centro de inversão cristalográfico mostrado na Figura 28.

Tabela 12. Dados da coleta de intensidades e do refinamento do complexo 2.

Fórmula Empírica	C ₁₇ H ₂₃ N ₄ O ₁₀ U Cl
Peso molecular (g)	716,87
Temperatura	293(2) K
Radiação utilizada	0,71073 / MoK α
Sistema cristalino / Grupo espacial	Triclinico / $P\bar{1}$
Parâmetros de cela (Å) (°)	a = 10,3696(7) b = 11,0974(8) c = 11,2677(8) α = 98,455(4) β = 93,450(4) γ = 110,309(4)
Volume da cela elementar (Å ³)	1194,14(15)
Número de fórmulas elementares	2
Densidade calculada (Mg/M ³)	1,994
Coefficiente linear de absorção (mm ⁻¹)	6,966
F(000)	684
Dimensões do cristal / Coloração do cristal	0,507 x 0,355 x 0,221/ vermelho
Região de varredura angular, θ (°)	2,11 – 30,09
Índices de varredura	-14 \leq h \leq 14 -14 \leq k \leq 15 -15 \leq l \leq 15
Reflexões coletadas	22393
Reflexões independentes	6942 [R(int) = 0,0409]
Correção de absorção	Gaussiana
Critérios de observação	[I] $>$ 2 σ (I)]
Restrições / parâmetros	0 / 300
Densidade eletrônica residual (e.Å ⁻³) Max. Min.	1,894 ; -0,936
Índices de discordância final	R1 = 0,0343, wR2 = 0,0722

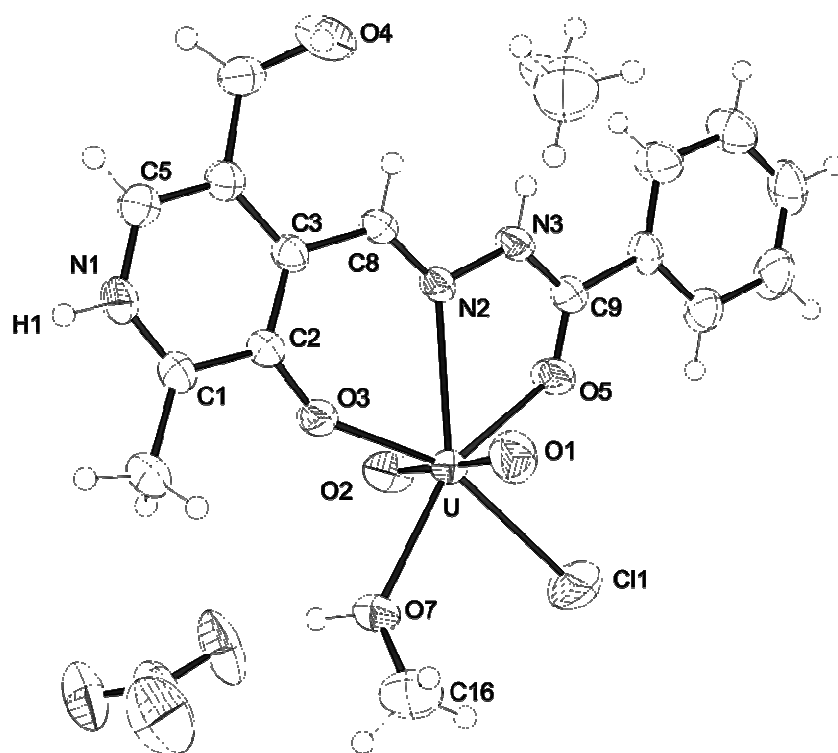


Figura 27. Representação estrutural do Complexo 2. As elipsóides térmicas são representadas com 50% de probabilidade ocupacional.

As interações intermoleculares entre os átomos de cloro coordenados aos átomos de urânio e os átomos de hidrogênio H(5) de diferentes moléculas propiciam a formação de cadeias lineares. Estas interações apresentam a distância de 2,647 Å (Figura 29), este valor está acima do valor do comprimento das interações que ocorrem na molécula do ligante entre o hidrogênio ligado ao nitrogênio pirimidínico e o íon cloreto que apresenta distância de 2,227 Å.

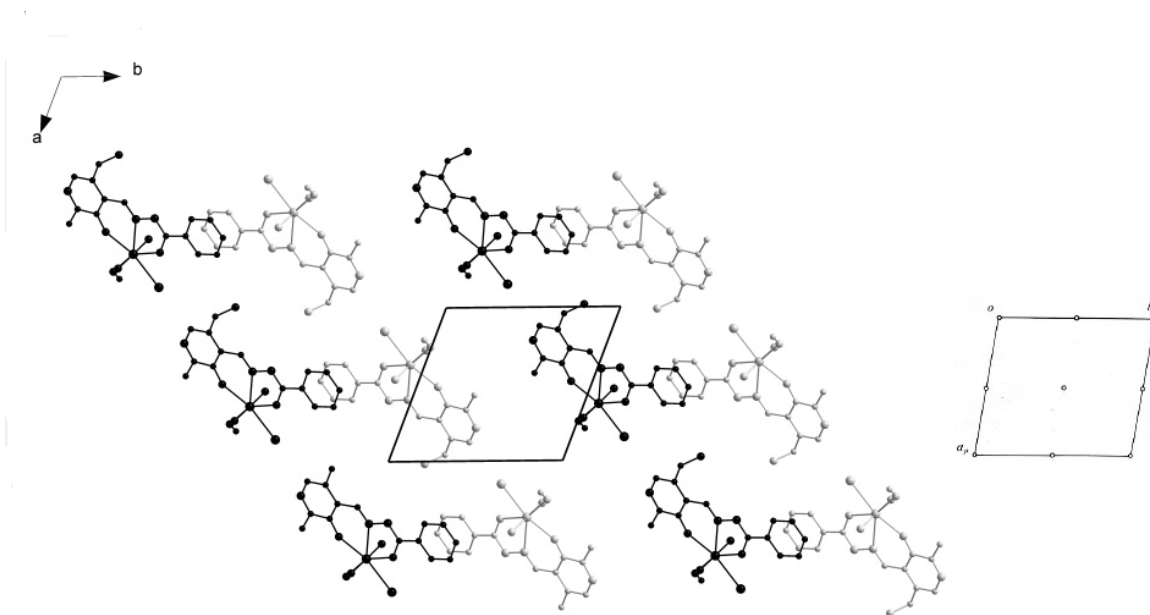


Figura 28. Conteúdo da cela unitária do complexo 2 projetada no plano cristalográfico ab . Por motivo de clareza os íons nitrato, átomos de hidrogênio e moléculas de solvente livres foram omitidos.

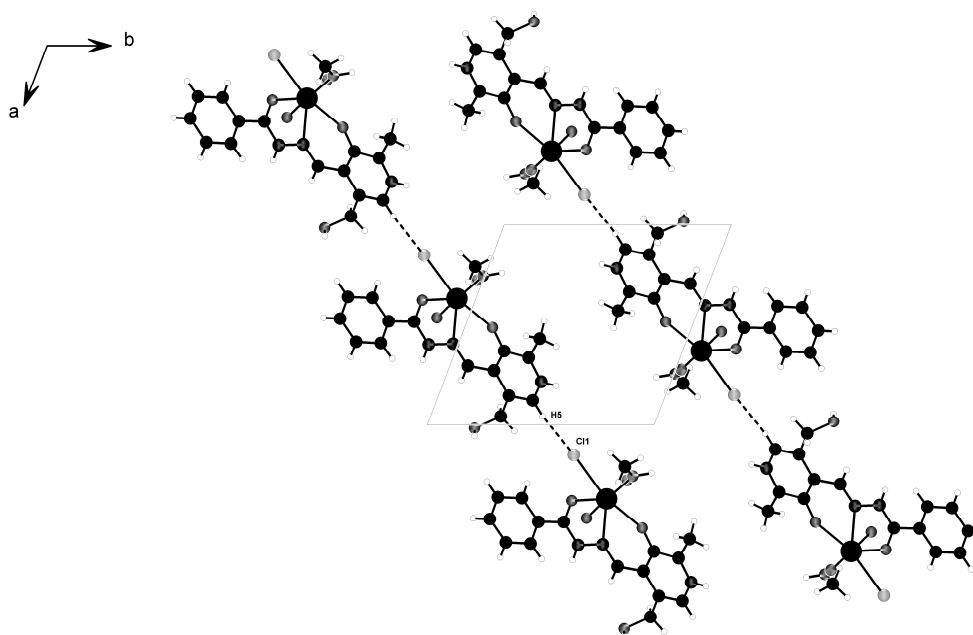


Figura 29. Representação estrutural do complexo 2 no plano cristalográfico ab incluindo as interações entre os átomos de cloro e os átomos de hidrogênio. Por motivos de clareza as moléculas de solvente livre foram omitidas.

No complexo 2 o átomo de urânio (VI) está coordenado a uma molécula do ligante na forma tridentada ocorrendo uma ligação entre o oxigênio desprotonado do grupo fenol, uma ligação com o nitrogênio do grupamento imina e uma ligação entre o oxigênio do grupamento carbonila. A sexta e sétima posições do poliedro de coordenação para o átomo de urânio, são ocupadas por um átomo de cloro e uma molécula de metanol.

O átomo de urânio apresenta um número de coordenação igual a sete, o que confere ao centro metálico uma geometria bipiramidal pentagonal distorcida (Figura 30). Esta afirmação pode ser comprovada através da existência de um ângulo O(1)-U-O(2) com o valor de $178,03(14)^\circ$, além de outros ângulos de ligações de valores que variam na faixa de $61,54(10)^\circ$ a $79,19(9)^\circ$, que são eles O(5)-U-N(2) $61,54(10)^\circ$, O(3)-U-N(2) $66,44(10)^\circ$, O(5)-U-Cl $76,07(8)^\circ$, O(7)-U-Cl $79,19(9)^\circ$ e O(3)-U-O(7) $78,06(11)^\circ$. Estes valores de ângulos de ligações podem ser comparados a outros complexos de urânio da literatura.^{17, 19}

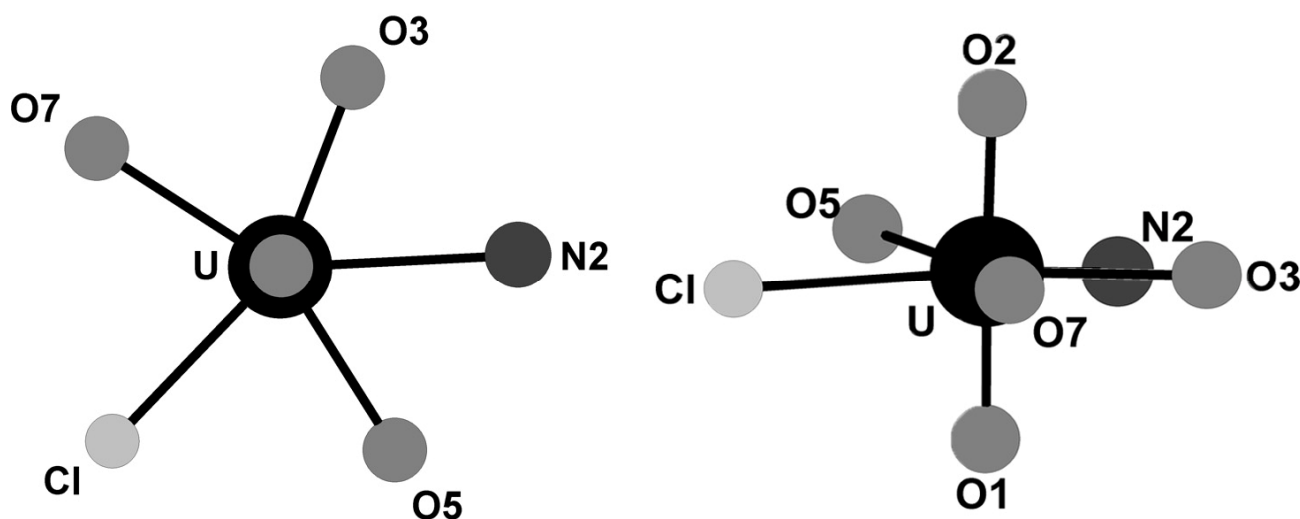


Figura 30. Representação da esfera de coordenação do átomo de urânio no complexo 2 vista do topo (esq.) e vista lateral (dir.) com os ligantes oxo nas posições apicais, mostrando as distorções no plano equatorial do composto.

Os comprimentos de ligações entre o centro metálico e os átomos doadores variam na faixa de $2,247(3)\text{Å}$ a $2,6888(14)\text{Å}$ sendo que os menores comprimentos de ligações

ocorrem entre o átomo de urânio e o oxigênio fenolato U-O(3) (2,247(3) Å) devido a atração eletrostática do centro metálico com o oxigênio desprotonado, o comprimento de ligação entre o centro metálico e o oxigênio da molécula de metanol U-O(7) é de 2,426(3) Å, a ligação entre o centro metálico e o oxigênio do grupamento carbonila U-O(5) é de 2,405(3) Å, a ligação entre o átomo de urânio e o nitrogênio imínico U-N(2) de 2,659(3) Å e, a ligação entre o metal urânio e o cloro U-Cl de 2,6888(14) Å.

O comprimento de ligação entre C(2)-O(3)_{fenol} é de 1,295(5) Å, quando comparado ao valor da molécula de ligante não coordenada que é de 1,342(5) Å evidencia-se uma diminuição desta grandeza. O ângulo formado pelos átomos C(1)-N1-C(5) é de 125,0(4)° valor este próximo ao ângulo formado na molécula do ligante não coordenado que é de 124,5(4)°.

A maior diferença observada nas ligações em comparação com a molécula do ligante é o maior comprimento na ligação entre os átomos de carbono e oxigênio dos grupamentos carboxila. Este maior comprimento deve-se ao enfraquecimento das ligação C=O devido à coordenação do átomo de oxigênio ao centro metálico. A distância de ligação O(5)-C(9) é de 1,252(5) Å, sendo que o valor de referência para este caso é 1,23 Å.^{24, 27}

A distância de ligação entre os átomos N(3)-N(2) é de 1,387(4) Å com caráter simples porém, este valor é quase intermediário entre uma ligação simples N-N (1,44 Å) e uma ligação dupla N=N (1,24 Å).^{26, 27}

Dados selecionados referentes aos comprimentos de ligação e ângulos estão descritos na Tabela 13.

5.4.3 Espectroscopia de infravermelho do complexo 2.

O espectro de infravermelho do complexo 2 foi registrado na região de 4000 a 400 cm⁻¹ e está mostrado na Figura 31.

No espectro de infravermelho do complexo 2 evidenciam-se duas bandas em 2975,57 cm⁻¹ e 2938,41 cm⁻¹ que é devido ao estiramento (C-H) alquílicos. Observa-se o sinal do estiramento (O-H) na frequência de 3302,74 cm⁻¹.

A banda referente ao estiramento do grupamento (C=O) na frequência de 1688,17 cm⁻¹ do ligante desapareceu devida a coordenação com o centro metálico.

Nas frequências de 1565,47 cm^{-1} e 2677,46 cm^{-1} pode-se observar o sinal da deformação do anel pirimidínico NH^+ e, o sinal do estiramento simétrico $\text{N}^+\text{-H}$ do anel pirimidínico respectivamente. ²⁵

Observa-se uma banda em 1605,38 cm^{-1} referente ao estiramento ($\text{C}=\text{N}$) do grupo imino e, observa-se uma banda em 1384,20 cm^{-1} referente ao estiramento ($\text{N}-\text{O}$), indicando a presença do íon nitrato que atua como contra-íon.

Uma banda de media intensidade a 917,90 cm^{-1} que se refere ao estiramento assimétrico da uranila $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ ²⁸ que, evidencia a proposta apresentada na Figura 27.

As principais bandas estão representadas na tabela 14.

Tabela 13. Comprimentos (Å) e ângulos ($^\circ$) de ligações principais do complexo 2. O desvio padrão encontra-se entre parênteses.

U-O(1)	1,760(3)	U-Cl	2,6888(14)
U-O(2)	1,763(3)	O(5)-C(9)	1,252(5)
U-O(3)	2,247(3)	O(3)-C(2)	1,295(5)
U-O(5)	2,405(3)	N(2)-C(8)	1,284(5)
U-O(7)	2,426(3)	N(1)-H(1)	0,8600
U-N(2)	2,659(3)	N(2)-N(3)	1,387(4)
O(1)-U-O(2)	178,03(14)	O(2)-U-N(2)	94,95(13)
O(3)-U-N(2)	66,44(10)	O(2)-U-O(5)	85,83(14)
O(5)-U-N(2)	61,54(10)	O(2)-U-Cl	93,56(12)
O(5)-U-Cl	76,07(8)	O(2)-U-O(7)	87,82(13)
O(7)-U-Cl	79,19(9)	O(2)-U-O(3)	88,61(15)
O(3)-U-O(7)	78,06(11)	C(1)-N(1)-C(5)	125,0(4)
O(1)-U-N(2)	83,08(14)	C(9)-N(3)-N(2)	118,0(3)
O(1)-U-O(5)	93,27(14)	C(2)-O(3)-U	149,7(3)
O(1)-U-Cl	87,91(13)	C(8)-N(2)-U	134,0(3)
O(1)-U-O(7)	93,75(14)	O(5)-C(9)-N(3)	119,8(4)
O(1)-U-O(3)	90,54(16)	C(9)-O(5)-U	125,5(3)

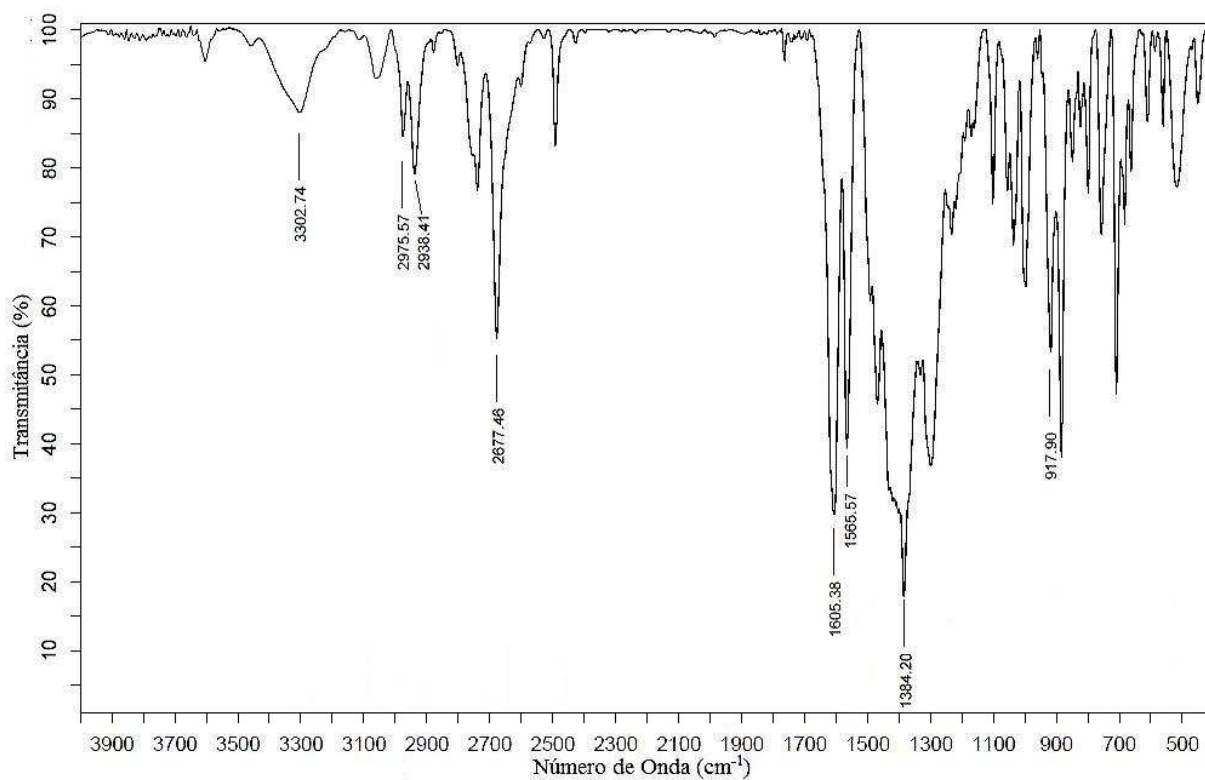


Figura 31. Espectro de infravermelho do Complexo 2.

Tabela 14. Principais bandas de absorção na região do infravermelho para o complexo 2.

(cm ⁻¹) / Intensidade	Atribuição
2975,57 cm ⁻¹	ν (C-H) (alquílicos)
2938,41 cm ⁻¹	ν (C-H) (alquílicos)
3302,74 cm ⁻¹	ν (O-H)
1565,47 cm ⁻¹	δ NH ⁺ (anel pirimidínico)
2677,46 cm ⁻¹	ν (N ⁺ -H)
1384,20 cm ⁻¹	ν (N-O)
1605,38 cm ⁻¹	ν (C=N)
917,90 cm ⁻¹	ν Ass (O=U=O)

5.5 Complexo 3

5.5.1 Determinação da estrutura cristalina/molecular por difração de raios-X do complexo 3.

As informações sobre as condições de coleta de dados constam na tabela 15.

Os dados referentes às coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamentos térmicos anisotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides, bem como os parâmetros térmicos anisotrópicos dos átomos não-hidrogenóides e as coordenadas cristalográficas dos átomos de hidrogênio com os respectivos parâmetros térmicos isotrópicos equivalentes, encontram-se, respectivamente, no Anexo 6.

5.5.2 Discussão da estrutura cristalina/molecular do complexo 3.

O complexo 3 (Figura 32) cristaliza no sistema triclínico, grupo espacial $P\bar{1}$ (Nº 2 em *International Tables for Crystallography*).²²

A ausência de uma sistemática nas condições de reflexão da classe integral (hkl) das reflexões coletadas indicou um tipo de Bravais P para a cela unitária em questão. Após realizar uma análise das condições de reflexão, não foi possível encontrar uma simetria de Laue superior a $\bar{1}$. A cela triclínica inclui duas fórmulas elementares do complexo. Na comparação da projeção do conteúdo da cela elementar e uma cela padrão é possível identificar o operador de simetria contido neste grupo espacial (i), que se refere ao centro de inversão cristalográfico mostrado na Figura 33.

Tabela 15. Dados da coleta de intensidades e do refinamento do complexo 3.

Fórmula Empírica	C ₂₀ H ₂₀ N ₄ O ₅ V
Peso molecular (g)	447,34
Temperatura	293(2) K
Radiação utilizada	0,71073 / MoK α
Sistema cristalino / Grupo espacial	Triclínico / $P\bar{1}$
Parâmetros de cela (Å) (°)	a = 8,1131(7) b = 9,4453(9) c = 13,9744(12) α = 75,248(6) β = 75,066(6) γ = 75,647(5)
Volume da cela elementar (Å ³)	981.37(15)
Número de fórmulas elementares	2
Densidade calculada (Mg/M ³)	1,514
Coefficiente linear de absorção (mm ⁻¹)	0,547
F(000)	462
Dimensões do cristal / Coloração do cristal	0,256 x 0,142 x 0,102 / vermelho
Região de varredura angular, θ (°)	1,54 - 28,34
Índices de varredura	-10 \leq h \leq 10 -12 \leq k \leq 12 -18 \leq l \leq 18
Reflexões coletadas	19283
Reflexões independentes	4880 [R(int) = 0,0471]
Correção de absorção	Gaussiana
Critérios de observação	[I \geq 2 σ (I)]
Restrições / parâmetros	0 / 276
Densidade eletrônica residual (e.Å ⁻³) Max.	0,526; -0,523
Min.	
Índices de discordância final	R1 = 0,0555, wR2 = 0,1456

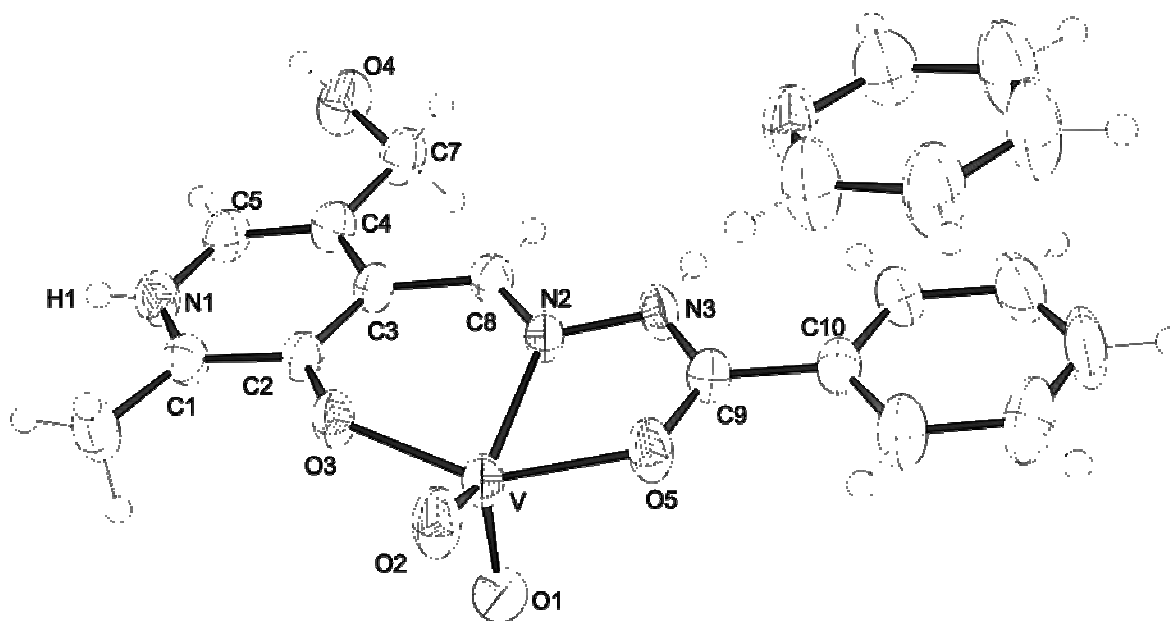


Figura 32. Representação estrutural do Complexo 3. As elipsóides térmicas são representadas com 50% de probabilidade ocupacional.

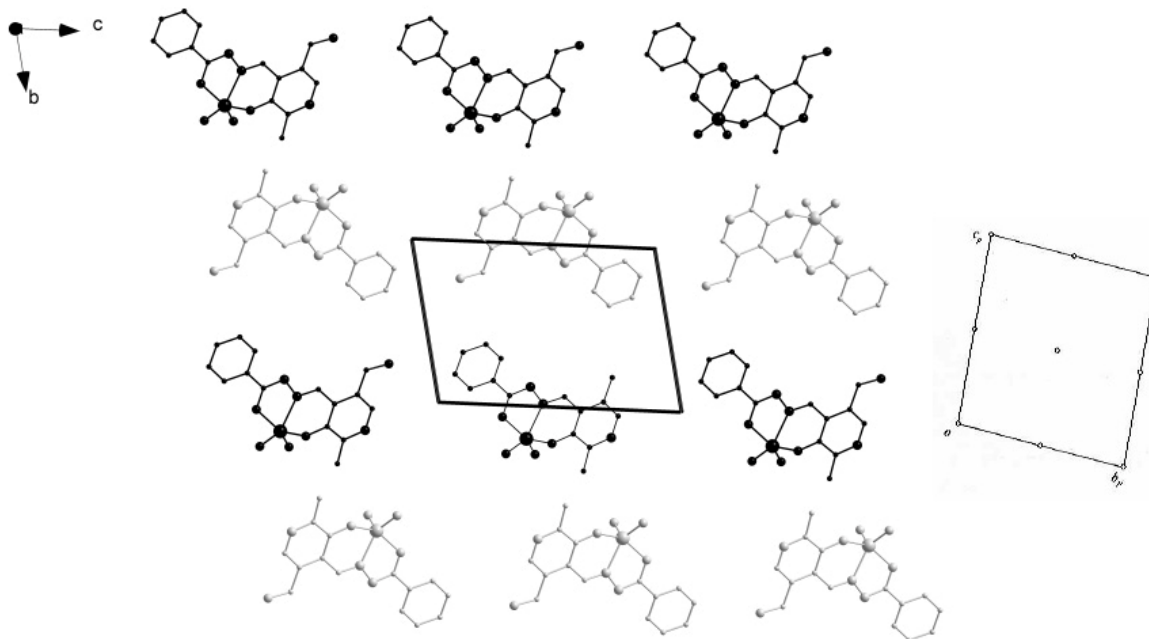


Figura 33. Conteúdo da cela unitária do complexo 3 projetada no plano cristalográfico *bc*. Por motivo de clareza as moléculas de solvente livre e os átomos de hidrogênio foram omitidos.

No complexo 3 o átomo de vanádio apresenta um número de coordenação igual a cinco, o que confere ao centro metálico uma geometria piramidal de base quadrada distorcida (Figura 34). Esta afirmação pode ser comprovada através da existência de ângulos O(1)-V-O(5) 101,04(10)°, O(1)-V-O(2) 109,67(11)°, O(1)-V-O(3) 103,84(10)° e O(1)-V-N(2) 107,17(9), além de outros ângulos de ligações de valores que variam na faixa de 73,05(8)° a 95,37(8)°, que são eles O(5)-V-N(2) 73,05(8)°, O(3)-V-N(2) 81,80(8)°, O(2)V-O(3) 95,37(8)° e O(2)V-O(5) 93,67(9)°.

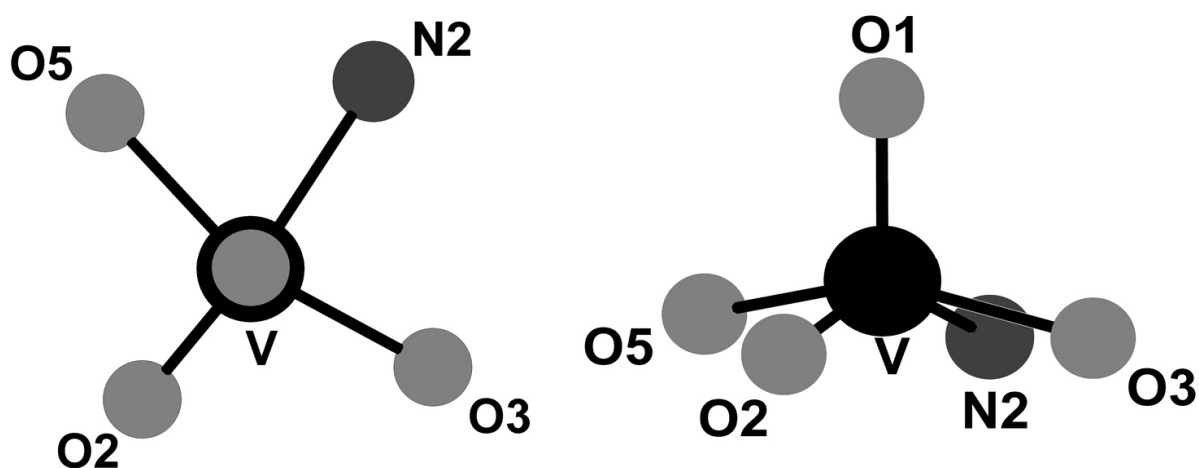


Figura 34. Representação da esfera de coordenação do átomo de vanádio no complexo 3 vista do topo (esq.) e vista lateral (dir.) mostrando as distorções.

O átomo de vanádio está coordenado a uma molécula do ligante na forma tridentada, onde os comprimentos das ligações entre o átomo de vanádio e o oxigênio fenolato V-O(3) é de 1,9368(17) Å. A ligação entre o centro metálico e o oxigênio da carbonila V-O(5) é de 1,9815(19) Å. A quarta e quinta posições do poliedro de coordenação para o átomo de vanádio, são ocupadas por dois átomos de oxigênio com comprimentos de ligações de 1,615(2) e 1,6361(18) Å respectivamente, estes comprimentos de ligações são menores que o observado para outras ligações V-O indicando o forte caráter

de dupla ligação entre os oxigênios O(1) e O(2) e o centro metálico.²⁸ A ligação entre o átomo de vanádio e o nitrogênio iminico V-N(2) é de 2,147(2) Å.

O comprimento de ligação entre C(2)-O(3)_{fenol} é de 1,314(3) Å, quando comparado ao valor da molécula do ligante não coordenada que é de 1,342(5) evidenciam-se uma diminuição desta grandeza. O ângulo formado pelos átomos C(1)-N1-C(5) é de 123,7(3), sendo este valor comparado ao ligante não coordenado que é de 124,5(4)°.

Observa-se um aumento no comprimento da ligação entre os átomos de carbono e oxigênio dos grupamentos carboxila. O comprimento de ligação observado entre os átomos O(5) e C(9) é de 1,297(3) Å, sendo que o valor de referência para este caso é 1,23 Å.^{24, 27} Este aumento deve-se ao enfraquecimento da ligação C=O devido à coordenação do átomo de oxigênio ao centro metálico.

A ligação entre os átomos N(3)-N(2) possui comprimento de 1,378(3) Å e, é quase intermediária entre uma ligação simples N-N (1,44 Å) e uma ligação dupla (1,24 Å).^{26, 27}

Dados selecionados referentes a comprimentos de ligação e ângulos estão descritos na Tabela 16.

Tabela 16. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações principais do complexo 3. O desvio padrão encontra-se entre parênteses.

V-O(1)	1,615(2)	O(3)-C(2)	1,314(3)
V-O(2)	1,6361(18)	O(5)-C(9)	1,297(3)
V-O(3)	1,9368(17)	N(3)-C(9)	1,293(3)
V-O(5)	1,9815(19)	N(3)-N(2)	1,378(3)
V-N(2)	2,147(2)	N(2)-C(8)	1,305(3)
O(1)-V-O(2)	109,67(11)	O(2)-V-O(5)	93,67(9)
O(1)-V-O(3)	103,84(10)	N(3)-C(9)-O(5)	122,5(2)
O(1)-V-N(2)	107,17(9)	C(8)-N(2)-N(3)	114,4(2)
O(1)-V-O(5)	101,04(10)	C(5)-N(1)-C(1)	123,7(3)
O(5)-V-N(2)	73,05(8)	C(2)-O(3)-V	135,43(16)
O(3)-V-N(2)	81,80(8)	N(2)-C(8)-C(3)	123,8(2)
O(2)-V-O(3)	95,37(8)	C(9)-N(3)-N(2)	109,6(2)

5.5.3 Espectroscopia de infravermelho do complexo 3.

O espectro de infravermelho do complexo 3 foi registrado na região de 4000 a 400 cm^{-1} e está mostrado na Figura 35.

No espectro de infravermelho do complexo 3 observa-se na região de 3452,36 cm^{-1} uma banda que pode ser classificada como estiramento simétrico (O-H). Devida à coordenação do grupamento C=O ao átomo de vanádio, ocorreu o desaparecimento da banda em 1688,17 cm^{-1} referente ao estiramento (C=O) observado no espectro de infravermelho do ligante.

Nas frequências de 2681,50 cm^{-1} e 1499,68 cm^{-1} observa-se duas bandas que podem ser atribuídas ao estiramento simétrico N⁺-H do anel pirimidínico e, à deformação do anel pirimidínico respectivamente.²⁵

A banda referente ao estiramento (C-O)_{fenl} é observada em 1380,25 cm^{-1} . Ocorre na frequência de 1597,95 cm^{-1} o sinal do estiramento (C=N) do grupo imino.

Evidenciam-se nas frequências de 900,92 cm^{-1} e 709,26 cm^{-1} duas bandas que se referem aos estiramentos antissimétricos (O=V=O)²⁸, evidenciando a proposta apresentada na Figura 32.

As principais bandas de absorção estão apresentadas na Tabela 17.

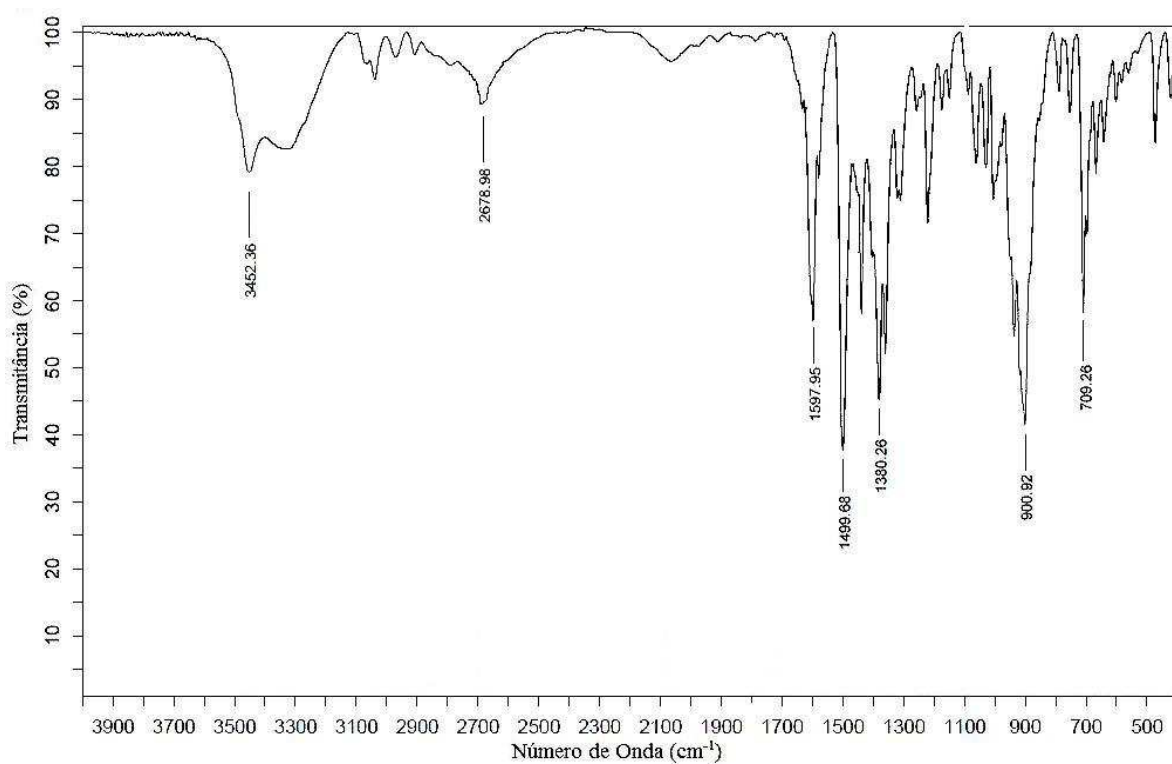


Figura 35. Espectro de infravermelho do Complexo 3.

Tabela 17. Principais bandas de absorção na região do infravermelho para o complexo 3.

(cm^{-1}) / Intensidade	Atribuição
3452,36 cm^{-1}	ν (O-H)
2678,98 cm^{-1}	ν (N^+ -H)
1499,68 cm^{-1}	δ NH^+ (anel pirimidínico)
1380,26 cm^{-1}	ν (C-O) (fenol)
1597,95 cm^{-1}	ν (C=N)
900,92 cm^{-1}	ν (O=V=O)
709,26 cm^{-1}	ν antisimétrico (O=V=O)

5.6 Complexo 4

5.6.1 Determinação da estrutura cristalina/molecular por difração de raios-X do complexo 4.

As informações sobre as condições de coleta de dados constam na tabela 18.

Os dados referentes às coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamentos térmicos anisotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides, bem como os parâmetros térmicos anisotrópicos dos átomos não-hidrogenóides e as coordenadas cristalográficas dos átomos de hidrogênio com os respectivos parâmetros térmicos isotrópicos equivalentes, encontram-se, respectivamente, no Anexo 7.

5.6.2 Discussão da estrutura cristalina/molecular do complexo 4.

O complexo 4 (Figuras 36 e 37) cristaliza no sistema Monoclinico grupo espacial $P2_1/c$ (Nº 14 em *International Tables for Crystallography*).²² Este grupo espacial apresenta uma simetria de Laue $2/m$. Os dois operadores de simetria contidos no grupo (2_1 e i), referem-se a um eixo de rotação-translação (2_1) na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ (Figura 38) e ao centro de inversão, respectivamente (Figura 39). A cela unitária se apresenta com quatro fórmulas elementares do ligante.

As condições de reflexões pertinentes ao grupo espacial $P2_1/c$ junto aos elementos de simetria relacionados são apresentados na Tabela 19.

Tabela 18. Dados da coleta de intensidades e do refinamento do complexo 4.

Fórmula Empírica	C ₂₆ H ₄₀ N ₆ O ₁₄ S ₄ U ₂
Peso molecular (g)	1264,96
Temperatura	293(2) K
Radiação utilizada	0,71073 / MoK α
Sistema cristalino / Grupo espacial	Monoclinico / <i>P2₁/c</i>
Parâmetros de cela (Å) (°)	a = 6,2867(10) b = 31,201(4) c = 10,0480(12) α = 90 β = 102,906(6) γ = 90
Volume da cela elementar (Å ³)	1921,1(4)
Número de fórmulas elementares	4
Densidade calculada (Mg/M ³)	2,190
Coefficiente linear de absorção (mm ⁻¹)	8,706
F(000)	1200
Dimensões do cristal / Coloração do cristal	0,265 x 0,094 x 0,051 / vermelho
Região de varredura angular, θ (°)	2,61 - 28,30
Índices de varredura	-8 \leq h \leq 3 -41 \leq k \leq 30 -13 \leq l \leq 13
Reflexões coletadas	17074
Reflexões independentes	4646 [R(int) = 0,0751]
Correção de absorção	Gaussiana
Critérios de observação	[I > 2 σ (I)]
Restrições / parâmetros	0 / 236
Densidade eletrônica residual (e.Å ⁻³) Max.	2,273; -1,514
Min.	
Índices de discordância final	R1 = 0,0585, wR2 = 0,1192

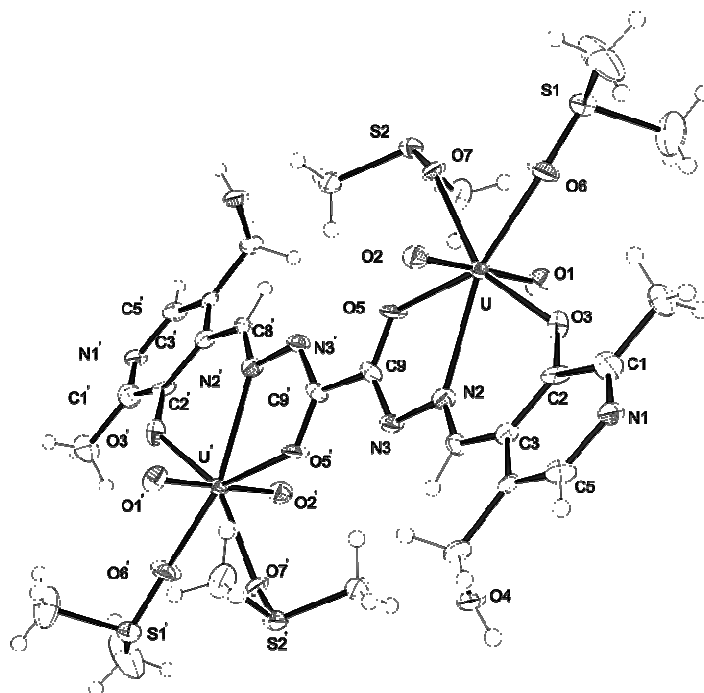


Figura 36. Representação estrutural do Complexo 4. Transformações de simetria usadas para gerar os átomos equivalentes (') = -x, -y, 1-z.

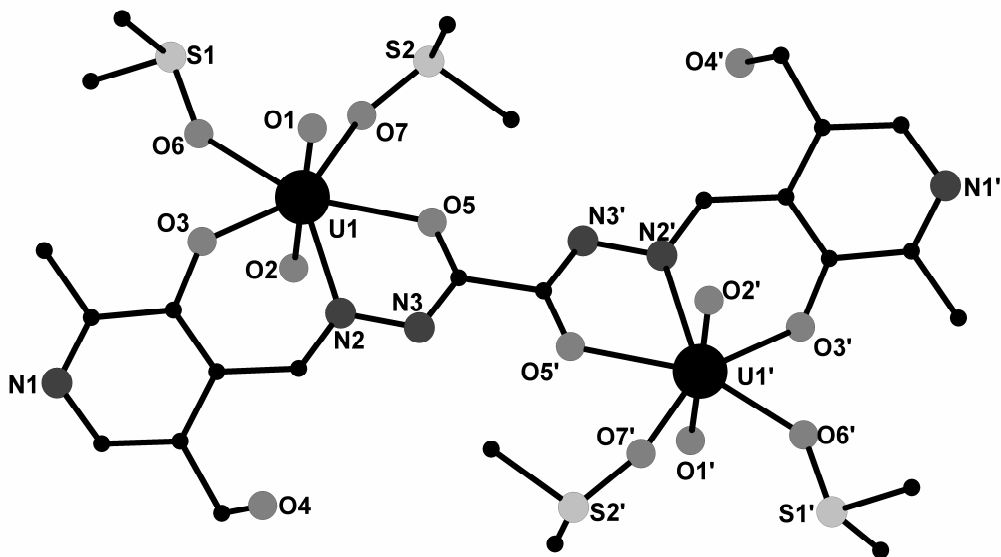


Figura 37. Representação estrutural do Complexo 4. Transformações de simetria usadas para gerar os átomos equivalentes (') = -x, -y, 1-z. Por motivo de clareza, os átomos de hidrogênio foram omitidos.



Figura 38. Projeção da cela unitária do Complexo 4 no plano cristalográfico ab . Por motivos de clareza os átomos de hidrogênio foram omitidos.

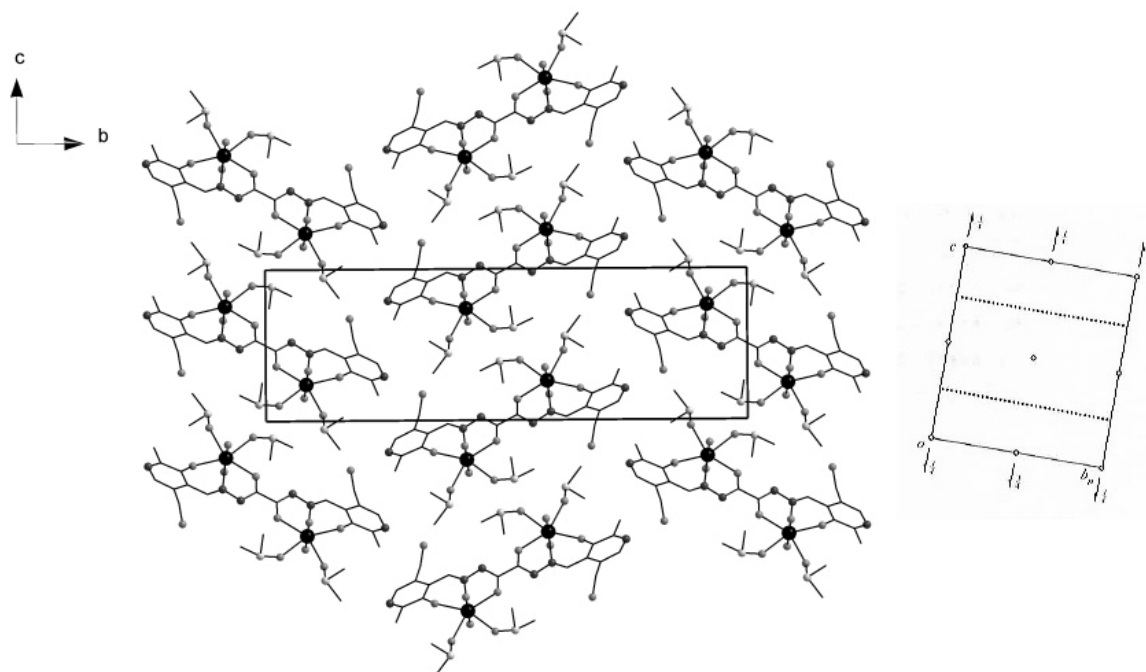


Figura 39. Projeção da cela unitária do Complexo 4 no plano cristalográfico bc . Por motivos de clareza, os átomos de hidrogênio foram omitidos.

Tabela 19. Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial $P2_1/c$.

Domínio da condição	Reflexão	Condição de reflexão	Elementos de simetria
Geral	Hkl	-	P
Zonal	$h0l$	$L = 2n$	$c \perp b$
Serial	$0k0$	$K = 2n$	$2_1 // b$

O complexo 4 é um dímero de urânio, na literatura existem exemplos de dímeros com outros metais como ferro¹⁵ e vanádio²⁰ porém, não foi encontrado outro exemplo de dímero do metal urânio com ligantes derivados da piridoxina. Neste complexo, dois átomos de urânio (VI) encontram-se coordenados a uma molécula do ligante duplamente desprotonada nos oxigênios fenolatos. A molécula do ligante é hexadentada, pois há duas ligações entre os oxigênios desprotonados dos grupamentos fenol, duas ligações com os nitrogênios dos grupamentos imina e duas ligações entre os oxigênios dos grupamentos carbonila com os dois átomos de urânio na estrutura. Para completar a esfera de coordenação, duas moléculas de DMSO estão coordenadas a cada centro metálico.

No complexo 4 cada átomo de urânio apresenta um número de coordenação igual a sete, o que confere aos centros metálicos uma geometria bipiramidal pentagonal distorcida (Figura 40). Esta afirmação pode ser comprovada através da existência de um ângulo O(1)-U-O(2) e O(1)'-U'-O(2)' com o valor de $179,2(3)^\circ$, além de outros ângulos de ligações de valores que variam na faixa de $63,2(3)^\circ$ a $78,6(3)^\circ$, que são eles O(5)-U-N(2) e O(5)'-U'-N(2)' $63,2(3)^\circ$, O(3)-U-N(2) e O(3)'-U'-N(2)' $69,3(3)^\circ$, O(6)-U-O(7) e O(6)'-U'-O(7)' $74,9(3)^\circ$, O(7)-U-O(5) e O(7)'-U'-O(5)' $75,4(2)^\circ$ e O(3)-U-O(6) O(3)'-U'-O(6)' $78,6(3)^\circ$.

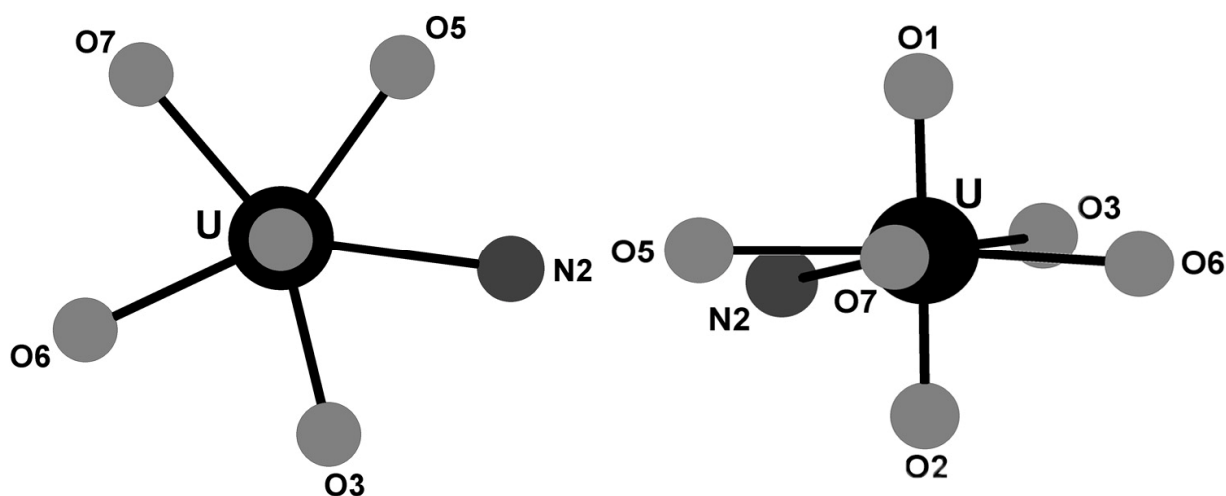


Figura 40. Representação da esfera de coordenação dos átomos de urânio no complexo 4 vista do topo (esq.) e vista lateral (dir.) com os ligantes oxo nas posições apicais, mostrando as distorções no plano equatorial do composto.

Os comprimentos das ligações entre os átomos de urânio e os oxigênios fenolatos U-O(3) e U'-O(3)' é de 2,229(8) Å. O comprimento das ligações entre os átomos de urânio e os oxigênios das moléculas de DMSO U-O(6) e U'-O(6)' são de 2,0395(7) Å enquanto as ligações U-O(7) e U'-O(7)' são de 2,387(7). O comprimento da ligação entre os átomos de urânio e os oxigênios das carbonilas U-O(5) e U'-O(5)' é de 2,326(7) Å, a ligação entre os átomos de urânio e os nitrogênios iminicos U-N(2) e U'-N(2)' possui comprimento de 2,566(8) Å.

Observa-se um comprimento maior na ligação entre os átomos de carbono e oxigênio dos grupamentos carboxila. Na molécula do ligante, o comprimento das ligações dos grupamentos carboxila é de 1,212(5) Å, enquanto no complexo 4, estes comprimentos são de 1,266(11) Å, sendo que o valor de referência para este caso é 1,23 Å.^{24,27}

O caráter da ligação entre os átomos N(3)-N(2) e N(3)'-N(2)' é simples, devido aos comprimentos das ligações serem 1,413(12) Å, valor muito próximo ao encontrado na literatura de 1,44 Å.^{25,26,27} Para os átomos C(9)-N(3) e C(9)'-N(3)' o caráter das ligações é duplo, devido à desprotonação dos átomos de nitrogênio N(3) e N(3)', sendo à distância das ligações de 1,318(13) Å, próximo ao valor encontrado na literatura de 1,32 Å.^{1,26,27}

Dados selecionados referentes a comprimentos de ligação e ângulos estão descritos na Tabela 20.

Tabela 20. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações principais do complexo 4. O desvio padrão encontra-se entre parênteses.

U-O(1)	1,764(7)	O(5)-C(9)	1,266(11)
U-O(2)	1,777(7)	N(2)-N(3)	1,413(12)
U-O(3)	2,229(8)	O(3)-C(2)	1,343(12)
U-O(6)	2,395(7)	N(2)-C(8)	1,293(13)
U-O(7)	2,387(7)	S(1)-O(6)	1,495(8)
U-O(5)	2,326(7)	S(2)-O(7)	1,516(8)
U-N(2)	2,566(8)	C(9)-N(3)	1,318(13)
O(1)-U-O(2)	179,2(3)	O(2)-U-O(7)	89,7(3)
O(5)-U-O(7)	75,4(2)	O(2)-U-O(5)	90,9(3)
O(5)-U-N(2)	63,2(3)	O(2)-U-N(2)	81,8(3)
O(3)-U-N(2)	69,3(3)	O(2)-U-O(3)	92,7(3)
O(3)-U-O(6)	78,6(3)	O(2)-U-O(6)	86,4(3)
O(7)-U-O(6)	74,9(3)	C(1)-N(1)-C(5)	117,8(10)
O(1)-U-O(7)	90,9(3)	C(9)-O(5)-U	123,7(7)
O(1)-U-O(5)	88,6(3)	N(3)-N(2)-U	116,8(6)
O(1)-U-N(2)	97,4(3)	C(9)-N(3)-N(2)	110,4(8)
O(1)-U-O(3)	87,1(3)	C(2)-O(3)-U	136,8(7)
O(1)-U-O(6)	94,4(3)	C(8)-N(2)-U	129,7(7)

5.6.3 Espectroscopia de infravermelho do complexo 4

O espectro de infravermelho do complexo 4 foi registrado na região de 4000 a 400 cm^{-1} e está mostrado na Figura 41.

No espectro de infravermelho do complexo 4 observa-se uma banda em 2912,46 cm^{-1} que é devido ao estiramento (C-H) alquílicos. A banda na frequência de 3194,90 cm^{-1} desapareceu devido à desprotonação dos átomos N(3) e N(3)'. A banda em 3125,34 cm^{-1} pode ser classificada como estiramento (O-H) do grupamento metil-hidroxila.²⁵

Evidencia-se o desaparecimento da banda em 1718,27 cm^{-1} referente ao estiramento (C=O) devido à coordenação do grupamento C=O ao centro metálico, observa-se também uma banda referente ao (C-O)_{fenol} em 1277,11 cm^{-1} . A banda observada na frequência de 1013,23 cm^{-1} refere-se ao estiramento (C-O)_{álcool}.

A banda em 1529,21 cm^{-1} referente à deformação do anel pirimidínico desapareceu, indicando a desprotonação do anel. A banda observada em 1596,84 cm^{-1} refere-se ao estiramento (C=N).²⁵

As bandas nas frequências de 1405,60 cm^{-1} e 1013,23 cm^{-1} referem-se à deformação (S-CH₃) e a deformação (S=O) respectivamente.

Uma banda de média intensidade a 956,73 cm^{-1} que se refere ao estiramento assimétrico da uranila O=U=O²⁸, evidenciando a proposta apresentada nas Figuras 36 e 37. As principais bandas de absorção estão representadas na tabela 21.

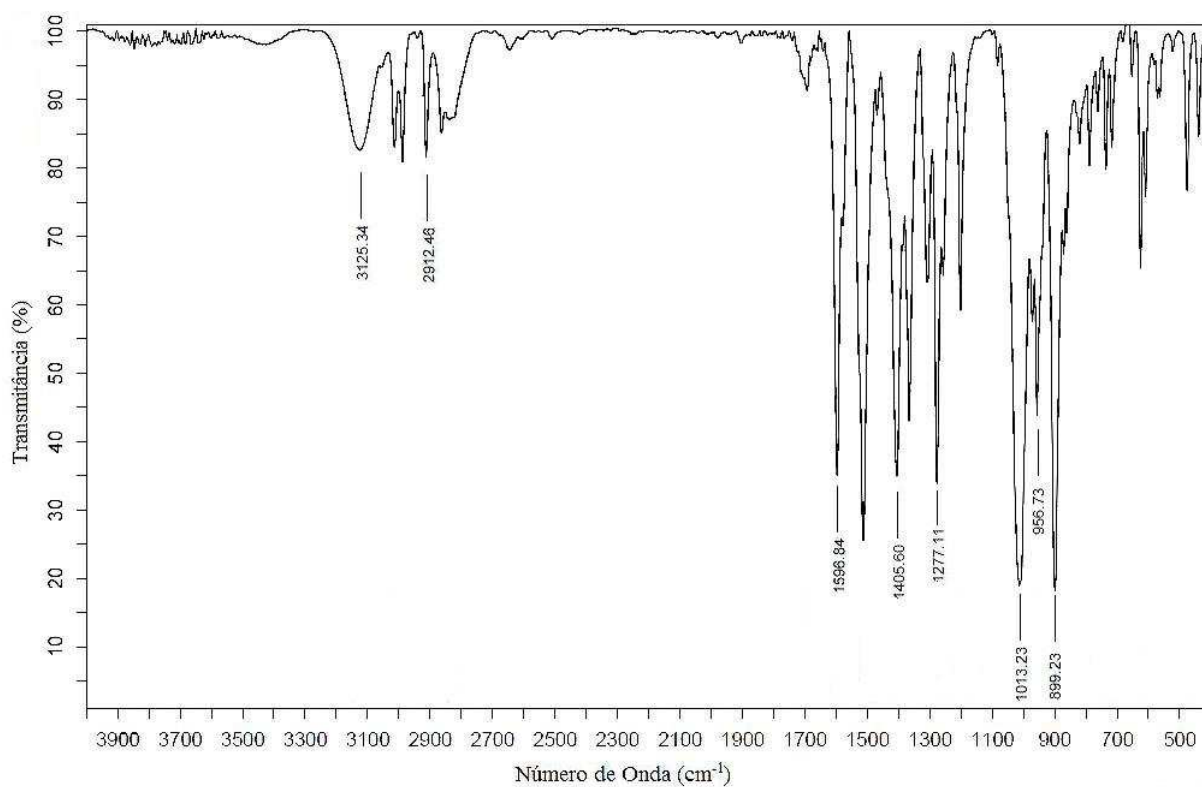


Figura 41. Espectro de infravermelho do complexo 4.

Tabela 21. Principais bandas de absorção na região do infravermelho para o complexo 4.

(cm^{-1}) / Intensidade	Atribuição
2912,46 cm^{-1}	ν (C-H) (alquílicos)
3125,34 cm^{-1}	ν (O-H) (metil-hidroxila)
1277,11 cm^{-1}	ν (C-O) (fenol)
1596,84 cm^{-1}	ν (C=N)
1013,23 cm^{-1}	ν (C-O) (álcool)
1405,60 cm^{-1}	δ (S-CH ₃)
1013,23 cm^{-1}	δ (S=O)
956,73 cm^{-1}	ν Ass (O=U=O)

CAPÍTULO 6.

CONCLUSÕES

6. CONCLUSÕES

Tendo em vista os objetivos propostos e considerando os resultados obtidos, levando em conta o conjunto de experimentos, os estudos realizados e a cristaloquímica de complexos de urânio e vanádio, podem ser feitas as seguintes considerações finais:

- I) Em todos os complexos obtidos, os centros metálicos apresentam poliedros de coordenação na forma de bipirâmide pentagonal distorcida e piramidal de base quadrada distorcida devido às distâncias e ângulos de ligações formados entre os átomos doadores e o centro metálico;
- II) Os dados de difração de raios-X demonstram a coordenação de átomos doadores provenientes dos ligantes, bem como a coordenação de solventes utilizados nas reações com o centro metálico completando a esfera de coordenação, evidenciando a influência do meio reacional na formação de alguns complexos;
- III) As interações de hidrogênio e solventes de cristalização tiveram um papel importante na cristalização dos complexos, existindo interações intermoleculares no complexo 2 formando cadeias lineares e solventes de cristalização nos complexos 1,2 e 3;
- IV) O complexo de vanádio representa um exemplo de coordenação do íon vanadila (V^{IV}) a um oxo ligante para formação da espécie neutra $V^{IV}O_2$. Ao contrário de muitos exemplos citados na literatura, não ocorre oxidação de V^{IV} a V^V .
- V) No complexo 4 a estrutura foi planejada para ocorrer à inserção de dois centros metálicos na molécula do ligante devido ao espaçamento entre os sítios de coordenação.

Acredita-se que esta dissertação de mestrado tenha contribuído para um melhor entendimento da química de coordenação do urânio e vanádio, no qual a difração de raios X de monocristal foi uma ferramenta indispensável para a elucidação estrutural e estudo das interações presentes nas estruturas cristalinas dos compostos sintetizados.

CAPÍTULO 7.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; *Química Inorgânica*. Bookman. Porto Alegre. **2006**, 355.
- 2- Spencer, L. P.; Yang, P.; Scott, B. L.; Batista, E. R.; Boncella, J. M.; *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 2693-2700
- 3- Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry ou the elements*, 2^a Edition, Pergamon Press, Oxford, **1997**.
- 4- Sessler, J. L.; Melfi, P. J.; Pantos, G. D. *Coord. Chem. Reviews.* **2006**, 250, 816.
- 5- <http://www.inb.gov.br> – INB – indústrias Nucleares do Brasil S.A. Acessado em **20/05/2009**.
- 6- Horn, J. D. V.; Huang, H.; *Coord. Chem. Reviews.* **2006**, 250, 765.
- 7- Greenwood, N. N.; Earnshaw, A.; *Chemistry of the elements*. Butterworth Heinemann. Gra Bretanha. **1997**.
- 8- Barbosa, A.C. *Dissertação de mestrado*, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP, **2004**.
- 9- Boden, G.; Chen, X.; Ruiz, J.; Rossun, G. D. V. V.; Turco, S.; *Metabolism.* **1996**, 45, 1130.
- 10- Kesel, A. J.; Sonnenbichler, I.; Polborn, K.; Gurtler, L.; Klinkert, W. E. F.; Modolell, M.; Nussler, A. K.; Oberthur, W.; *Bioorganic & Medicinal Chemistry.* **1999**, 7, 359.
- 11- Guillano, J. C.; Lequeu, B.; *As vitaminas: do nutriente ao medicamento*. São Paulo. **1995**, 130-131.
- 12- Mathews, I. I.; Rao, S. P. S.; Nethal, M.; *Polyhedron.* **1992**, 11, 1397.
- 13- Moussa, N. M.; A. El-Ezaby, L. S.; N. A. Al-Salem. E. Abu-Zeid; Kabarity, G. S. -M.; Mazrooei, S.; *Inorg. Biochemistry.* **1982**, 17, 185.
- 14- Rao, S. S. P.; Varuguese, K. L.; Manohar, H.; *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 734.
- 15- Sabirov, V. K.; Porai-Koshitz, M. A.; *Acta Cryst.* **1993**, C49, 1611.

- 16- Bonfada, E.; de Oliveira, G. M.; Back, D. F.; Lang, E. S.; *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. **2005**, 5, 878.
- 17- Back, D. F.; Oliveira, G. M. de; Lang, E. S.; *J. Inorg. Biochem.* **2006**, 100, 1698.
- 18- Back, D. F.; Oliveira, G. M. de; Vargas, J. P.; Lang, E. S.; Tabarelli, G.; *Journal of Inorganic Biochemistry*. **2007**.
- 19- Back, D. F.; de Oliveira, G. M.; Lang, E. S.; Vargas, J. P.; *Polyhedron*. **2008**, 2551, 27.
- 20- Correia, I.; Pessoa, J. C.; Duarte, T.; Henriques, R. T.; Piedade, M. F. M.; Veiros, L. F.; Jakusch, T.; Kiss, T.; Dornyei, a.; Castro, M. M. C. A.; Geraldés, C. F. G. C.; Avecilla, F.; *Chem-Eur.J.* **2004**, 2301, 10.
- 21- Correia, I.; Pessoa, J. C.; Duarte, T. D.; da Piedade M. F. M.; Jackush, T.; Kiss, T.; Castro, M. M. C. A.; Geraldés, C. F. G. C.; Avecilla, F.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 732.
- 22- Hahn, T., *International Tables for Crystallography*, Vol. A, Space Group Symmetry, 2nd Ed., The International Union of Crystallography, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, **1987**.
- 23- Bacon, G. E.; Plant, J. S.; *Acta Cryst.* **1980**, B36, 1130.
- 24- Patole, J.; Sandhor, U.; Padhye, S.; Deobagkar, D. N.; Anson, C. E.; Powell, A.; *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. **2003**. 13, 51–55.
- 25- Silverstein, R. M. e colaboradores. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. Livros Técnicos e Científicos Editora. 7^o Ed. **2007**.
- 26- Lee, J. D. *Química inorgânica não tão concisa*, Editora Edgard Blucher Ltda, São Paulo, SP – Brasil, **2003**.
- 27- Backer R. J.; Nyburg, S. C.; Symanski, J. T.; *Inorganic Chemistry*. 1971, 10 138.
- 28- Nakamoto K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Wiley-Interscience Publication, 5^o Ed. **1997**. 168.
- 29- Ballhausen, C. J.; Gray, H. B.; *Inorg. Chem.* **1962**, 111, 1.

ANEXO 1.
ARTIGO PUBLICADO

ANEXO 2

TABELA 1: Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do hidrocloreto de {3-hidroxi-5-(hidroximetil)-2-metilpiridina-4-il-metileno}benzohidrazida monohidratada. Desvio padrão entre parênteses.

	x	y	z	U(eq)
C(2)	5274(3)	1256(3)	10529(5)	46(1)
O(3)	4294(2)	-1799(2)	11364(4)	69(1)
C(6)	6508(3)	1595(4)	8764(6)	69(1)
O(1)	5422(2)	328(2)	10258(3)	57(1)
N(1)	5689(2)	2831(3)	10076(4)	55(1)
N(3)	3524(2)	-614(2)	12408(4)	49(1)
C(10)	3063(3)	-2262(3)	12755(5)	49(1)
C(13)	1984(4)	-3652(3)	13975(6)	75(2)
C(8)	4000(3)	924(3)	12110(5)	48(1)
O(2)	3889(3)	3972(2)	12883(4)	76(1)
N(2)	4086(2)	27(2)	11813(4)	48(1)
C(4)	4521(2)	2580(3)	11691(4)	44(1)
C(1)	5810(3)	1899(3)	9809(4)	49(1)
C(15)	3238(4)	-3214(3)	12549(6)	64(1)
C(3)	4606(2)	1588(3)	11445(4)	43(1)
C(5)	5078(3)	3184(3)	10979(5)	53(1)
C(11)	2340(3)	-2012(3)	13580(5)	56(1)
C(12)	1810(3)	-2704(3)	14174(5)	65(1)
C(14)	2713(4)	-3905(3)	13171(7)	76(2)
C(9)	3675(3)	-1566(3)	12100(5)	51(1)
C(7)	3840(3)	2971(3)	12700(6)	55(1)
Cl(1)	1866(1)	684(1)	13568(2)	76(1)
O(4)	5462(3)	5590(3)	10124(6)	107(2)

U (eq) é definido como um terço do traço U_{ij} ortogonalizado.

TABELA 2: Parâmetros de deslocamento térmico anisotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides para o hidrocloreto de {3-hidroxil-5-(hidroximetil)-2-metilpiridina-4-il-metileno}benzohidrazida monohidratada. Os parâmetros U_{ij} correspondem à expressão: $-2 \pi^2 [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k (a^*) (b^*) U_{12}]$. Desvio padrão entre parênteses.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(2)	41(2)	53(3)	44(2)	-1(2)	7(2)	-2(2)
O(3)	66(2)	60(2)	86(2)	16(2)	28(2)	-2(1)
C(6)	63(3)	82(4)	71(3)	-6(3)	33(2)	-11(2)
O(1)	57(2)	49(2)	69(2)	-9(1)	25(1)	2(1)
N(1)	56(2)	58(2)	55(2)	6(2)	22(2)	-9(2)
N(3)	46(2)	42(2)	63(2)	-1(2)	21(2)	-2(1)
C(10)	53(2)	39(2)	50(2)	-1(2)	-1(2)	-2(2)
C(13)	87(4)	50(3)	85(4)	13(2)	9(3)	-16(3)
C(8)	44(2)	48(2)	53(2)	-1(2)	18(2)	1(2)
O(2)	87(2)	48(2)	100(2)	-3(2)	36(2)	15(2)
N(2)	47(2)	47(2)	49(2)	4(2)	9(1)	-2(2)
C(4)	46(2)	42(2)	43(2)	5(2)	9(2)	1(2)
C(1)	42(2)	60(3)	47(2)	3(2)	15(2)	-6(2)
C(15)	69(3)	43(3)	77(3)	-5(2)	7(2)	1(2)
C(3)	41(2)	46(2)	42(2)	6(2)	9(2)	-3(2)
C(5)	51(2)	46(2)	62(3)	6(2)	11(2)	-3(2)
C(11)	61(3)	42(2)	66(3)	3(2)	11(2)	-6(2)
C(12)	62(3)	62(3)	71(3)	7(2)	10(2)	-6(2)
C(14)	94(4)	39(3)	92(3)	3(3)	5(3)	-5(2)
C(9)	50(2)	44(2)	57(2)	-10(2)	7(2)	-4(2)
C(7)	52(2)	44(2)	74(3)	-7(2)	22(2)	1(2)
Cl(1)	73(1)	68(1)	96(1)	-7(1)	39(1)	12(1)
O(4)	108(3)	98(3)	119(4)	14(3)	28(3)	19(2)

TABELA 3: Coordenadas cristalográficas dos átomos de hidrogênio (10^4) e seus parâmetros de deslocamentos vibracionais térmicos isotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^4$) do hidrocloreto de {3-hidroxil-5-(hidroximetil)-2-metilpiridina-4-il-metileno}benzohidrazida monohidratada.

	x	y	z	U(eq)
H(6A)	6803	2149	8396	104
H(6B)	6194	1245	7830	104
H(6C)	6975	1195	9397	104
H(1)	5078	2	10725	85
H(1A)	6024	3231	9641	66
H(3)	3097	-436	12947	59
H(13)	1623	-4117	14370	90
H(8)	3563	1138	12729	57
H(2)	3506	4148	13443	114
H(15)	3712	-3396	11987	77
H(5)	5033	3841	11119	63
H(11)	2212	-1371	13731	67
H(12)	1327	-2524	14719	78
H(14)	2850	-4547	13050	91
H(7A)	3211	2796	12185	66
H(7B)	3962	2679	13780	66
H(411)	5411	6425	10356	260(50)
H(412)	5351	5826	11825	330(70)

ANEXO 3

TABELA 1: Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do Ligante Dihidrazona-bis(piridoxina-1-il). Desvio padrão entre parênteses.

	x	y	z	U(eq)
O(3)	9175(1)	137(2)	5730(1)	44(1)
O(2)	3297(2)	1723(2)	3620(1)	57(1)
O(1)	5153(2)	2148(2)	6001(1)	52(1)
N(3)	8184(1)	922(2)	4785(1)	35(1)
N(2)	6842(2)	1502(2)	5049(1)	35(1)
C(9)	9276(2)	284(2)	5170(1)	32(1)
C(3)	4377(2)	2805(2)	4947(1)	34(1)
N(4)	8019(2)	1586(2)	3408(1)	50(1)
C(2)	4131(2)	2800(2)	5580(1)	38(1)
C(8)	5801(2)	2126(2)	4687(1)	35(1)
N(1)	1676(2)	4163(2)	5445(1)	53(1)
C(4)	3216(2)	3511(2)	4558(1)	40(1)
C(5)	1922(2)	4171(3)	4834(1)	51(1)
C(12)	8268(5)	2822(4)	2209(1)	87(1)
C(1)	2753(2)	3490(3)	5814(1)	46(1)
C(13)	9464(3)	2911(3)	2608(1)	72(1)
C(14)	9297(3)	2297(3)	3196(1)	56(1)
C(7)	3326(2)	3499(3)	3865(1)	50(1)
C(6)	2462(3)	3430(3)	6496(1)	70(1)
C(10)	6845(3)	1503(3)	3018(1)	62(1)
C(11)	6911(4)	2124(4)	2414(1)	83(1)

TABELA 2: Parâmetros de deslocamento térmico anisotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides para o Ligante Dihidrazona-bis(piridoxina-1-il). Os parâmetros U_{ij} correspondem à expressão: $-2 \pi^2 [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k (a^*) (b^*) U_{12}]$. Desvio padrão entre parênteses.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(3)	31(1)	63(1)	37(1)	4(1)	4(1)	9(1)
O(2)	46(1)	66(1)	59(1)	-8(1)	1(1)	-1(1)
O(1)	46(1)	67(1)	43(1)	0(1)	3(1)	19(1)
N(3)	23(1)	46(1)	35(1)	1(1)	5(1)	7(1)
N(2)	23(1)	40(1)	41(1)	-1(1)	4(1)	6(1)
C(9)	23(1)	37(1)	37(1)	0(1)	2(1)	2(1)
C(3)	25(1)	30(1)	47(1)	-1(1)	1(1)	0(1)
N(4)	46(1)	62(1)	43(1)	5(1)	2(1)	4(1)
C(2)	30(1)	34(1)	49(1)	-2(1)	3(1)	3(1)
C(8)	27(1)	40(1)	38(1)	-1(1)	1(1)	3(1)
N(1)	33(1)	48(1)	80(1)	-3(1)	8(1)	10(1)
C(4)	29(1)	35(1)	56(1)	2(1)	-6(1)	1(1)
C(5)	30(1)	46(1)	77(2)	-1(1)	-7(1)	9(1)
C(12)	137(3)	80(2)	43(1)	12(1)	18(2)	21(2)
C(1)	39(1)	38(1)	62(1)	-5(1)	13(1)	5(1)
C(13)	86(2)	64(2)	68(2)	8(1)	32(2)	8(1)
C(14)	45(1)	63(1)	60(1)	7(1)	4(1)	7(1)
C(7)	38(1)	54(1)	59(1)	9(1)	-12(1)	3(1)
C(6)	74(2)	64(2)	73(2)	0(1)	35(1)	16(1)
C(10)	50(1)	78(2)	58(1)	-10(1)	-1(1)	0(1)
C(11)	95(2)	99(2)	53(2)	-10(1)	-29(2)	21(2)

TABELA 3: Coordenadas cristalográficas dos átomos de hidrogênio (10^4) e seus parâmetros de deslocamentos vibracionais térmicos isotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^4$) do Ligante Dihidrazona-bis(piridoxina-1-il).

	x	y	z	U(eq)
H(2)	2492	1229	3712	85
H(1)	5914	1781	5822	78
H(3)	8314	967	4392	42
H(8)	5947	2149	4262	42
H(5)	1162	4659	4578	61
H(12)	8358	3224	1803	104
H(13)	10395	3388	2483	86
H(14)	10134	2381	3466	67
H(7A)	2479	4184	3689	61
H(7B)	4269	4088	3747	61
H(6A)	1479	3952	6577	105
H(6B)	3243	4101	6713	105
H(6C)	2477	2198	6635	105
H(10)	5932	1006	3153	74
H(11)	6055	2069	2153	99

ANEXO 4

TABELA 1: Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do Complexo 1. Desvio padrão entre parênteses.

	x	y	z	U(eq)
U	9896(1)	3464(1)	3003(1)	25(1)
O(1)	11486(4)	3889(3)	3571(2)	44(1)
O(2)	8287(3)	3054(2)	2443(2)	37(1)
O(5)	8410(3)	3131(2)	4719(2)	38(1)
N(3)	6977(3)	5169(2)	4920(2)	25(1)
N(2)	7915(3)	5455(2)	3997(2)	25(1)
O(12)	12595(4)	9050(3)	-227(2)	53(1)
O(6)	11911(4)	2761(3)	1493(2)	45(1)
C(1)	10466(5)	6955(3)	1235(3)	30(1)
N(4)	12571(4)	10165(3)	-44(2)	40(1)
N(1)	10440(4)	8162(3)	1301(2)	33(1)
O(4)	7725(4)	10555(2)	3624(3)	59(1)
C(2)	9527(4)	6412(3)	2056(2)	28(1)
O(8)	5178(4)	7563(3)	5850(2)	56(1)
O(11)	13466(4)	10718(3)	-600(3)	67(1)
C(11)	5659(5)	4534(3)	7032(3)	33(1)
C(10)	6550(4)	3630(3)	6315(2)	26(1)
C(8)	7721(4)	6642(3)	3797(3)	29(1)
O(10)	11553(5)	10680(3)	703(3)	63(1)
C(4)	8624(4)	8450(3)	2900(3)	29(1)
C(3)	8643(4)	7162(3)	2900(2)	25(1)
C(9)	7371(4)	3963(3)	5276(2)	25(1)
C(12)	4915(5)	4164(4)	7993(3)	39(1)
C(15)	6693(5)	2353(3)	6568(3)	36(1)
C(13)	5048(5)	2893(4)	8233(3)	42(1)
C(14)	5931(5)	1995(4)	7522(3)	42(1)
O(7)	5175(5)	2503(5)	1629(4)	110(2)
C(5)	9560(5)	8917(3)	2084(3)	33(1)
C(7)	7631(6)	9298(3)	3779(3)	43(1)
C(6)	11488(6)	6215(4)	327(3)	45(1)
O(3)	9499(3)	5242(2)	1983(2)	35(1)
Cl	11383(2)	1010(1)	3562(1)	51(1)

U (eq) é definido como um terço do traço U_{ij} ortogonalizado

TABELA 2: Parâmetros de deslocamento térmico anisotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides para o Complexo 1. Os parâmetros U_{ij} correspondem à expressão: $-2 \pi^2 [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k (a^*) (b^*) U_{12}]$. Desvio padrão entre parênteses.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
U	26(1)	22(1)	28(1)	-5(1)	3(1)	-9(1)
O(1)	37(2)	52(2)	50(2)	-16(1)	-5(1)	-20(1)
O(2)	39(1)	35(1)	43(1)	0(1)	-8(1)	-19(1)
O(5)	49(2)	22(1)	35(1)	0(1)	14(1)	-6(1)
N(3)	24(1)	22(1)	26(1)	-1(1)	7(1)	-6(1)
N(2)	26(1)	24(1)	24(1)	0(1)	4(1)	-11(1)
O(12)	66(2)	42(2)	51(2)	-8(1)	19(2)	-27(2)
O(6)	45(2)	37(2)	47(2)	-6(1)	16(1)	-9(1)
C(1)	34(2)	31(2)	26(2)	3(1)	1(1)	-12(2)
N(4)	46(2)	41(2)	37(2)	8(1)	-2(1)	-22(2)
N(1)	38(2)	34(2)	31(2)	5(1)	3(1)	-20(1)
O(4)	51(2)	24(1)	97(2)	-11(1)	21(2)	-12(1)
C(2)	33(2)	23(2)	28(2)	2(1)	-2(1)	-10(1)
O(8)	47(2)	42(2)	67(2)	-14(1)	2(2)	7(1)
O(11)	66(2)	70(2)	72(2)	14(2)	9(2)	-43(2)
C(11)	39(2)	25(2)	32(2)	1(1)	4(2)	-11(2)
C(10)	26(2)	25(2)	27(2)	3(1)	1(1)	-10(1)
C(8)	32(2)	22(2)	30(2)	-2(1)	4(1)	-9(1)
O(10)	79(2)	53(2)	58(2)	-17(2)	21(2)	-32(2)
C(4)	31(2)	23(2)	33(2)	2(1)	0(1)	-9(1)
C(3)	27(2)	22(2)	26(2)	3(1)	-1(1)	-8(1)
C(9)	26(2)	24(2)	26(2)	0(1)	2(1)	-10(1)
C(12)	42(2)	42(2)	31(2)	-4(2)	7(2)	-11(2)
C(15)	40(2)	26(2)	37(2)	3(1)	2(2)	-6(2)
C(13)	43(2)	48(2)	31(2)	12(2)	5(2)	-17(2)
C(14)	52(2)	32(2)	41(2)	13(2)	0(2)	-15(2)
O(7)	61(3)	142(4)	132(4)	-87(3)	26(3)	-31(3)
C(5)	37(2)	24(2)	39(2)	4(1)	0(2)	-13(2)
C(7)	54(2)	21(2)	51(2)	-5(2)	14(2)	-14(2)
C(6)	58(3)	47(2)	31(2)	-5(2)	8(2)	-23(2)
O(3)	51(2)	24(1)	30(1)	-2(1)	8(1)	-14(1)
Cl	59(1)	29(1)	53(1)	0(1)	-2(1)	6(1)

TABELA 3: Coordenadas cristalográficas dos átomos de hidrogênio (10^4) e seus parâmetros de deslocamentos vibracionais térmicos isotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^4$) do Complexo 1.

	x	y	z	U(eq)
H(3)	6178	5743	5246	30
H(1)	11027	8484	808	40
H(4)	8720	10567	3591	89
H(11)	5561	5387	6869	39
H(8)	6945	7208	4250	34
H(12)	4326	4770	8478	47
H(15)	7303	1742	6094	43
H(13)	4539	2648	8875	50
H(14)	6015	1143	7685	51
H(5)	9587	9757	2071	40
H(7A)	6447	9296	3839	52
H(7B)	8063	8952	4438	52
H(6A)	12035	6746	-136	67
H(6B)	10752	5920	-50	67
H(6C)	12334	5502	581	67
H(7B)	5034	1623	2046	50
H(8B)	4290	8121	6008	50
H(8A)	5766	7781	6213	50
H(6A)	11937	2235	1083	50
H(7A)	6137	1819	1287	50
H(6B)	13082	2447	1535	50

ANEXO 5

TABELA 1: Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do Complexo 2. Desvio padrão entre parênteses.

	x	y	z	U(eq)
U	3685(1)	-834(1)	2399(1)	34(1)
O(2)	2763(3)	-262(3)	1392(3)	50(1)
N(2)	5964(3)	-227(3)	1299(3)	31(1)
O(7)	2550(4)	-60(3)	4002(3)	50(1)
O(5)	3774(3)	-2332(3)	659(3)	45(1)
O(3)	5150(3)	1235(3)	3023(3)	50(1)
O(1)	4655(4)	-1388(3)	3377(3)	55(1)
N(3)	6005(3)	-1292(3)	507(3)	35(1)
O(9)	1350(5)	3615(4)	4202(4)	79(1)
N(1)	7838(4)	4303(3)	3792(4)	45(1)
C(3)	7292(4)	2024(4)	2221(3)	31(1)
C(8)	7062(4)	797(4)	1406(4)	32(1)
C(2)	6329(4)	2149(4)	3000(4)	33(1)
C(4)	8530(4)	3115(4)	2226(4)	40(1)
C(1)	6656(4)	3349(4)	3826(4)	37(1)
N(4)	1701(4)	2709(4)	4415(4)	57(1)
C(14)	5867(6)	-4525(5)	-2130(5)	57(1)
C(10)	4831(4)	-3449(4)	-700(4)	35(1)
O(8)	1582(5)	1806(4)	3563(4)	84(1)
C(5)	8769(5)	4240(4)	3023(5)	50(1)
C(13)	4700(6)	-5635(5)	-2300(5)	57(1)
C(16)	2081(7)	-572(7)	5040(5)	77(2)
O(10)	2173(6)	2704(5)	5431(4)	100(2)
C(15)	5929(5)	-3421(5)	-1351(4)	50(1)
C(9)	4848(4)	-2323(4)	201(4)	33(1)
C(6)	5704(5)	3515(5)	4716(4)	52(1)
C(7)	9573(5)	3102(5)	1340(5)	54(1)
C(12)	3605(6)	-5659(5)	-1685(5)	58(1)
C(11)	3650(5)	-4568(4)	-859(4)	45(1)
O(4)	10169(3)	2144(4)	1445(3)	60(1)
Cl(1)	1505(2)	-3020(2)	2437(2)	93(1)
O(6)	8662(4)	-1182(5)	468(4)	79(1)
C(17)	9285(7)	-1083(7)	1636(7)	85(2)

U (eq) é definido como um terço do traço U_{ij} ortogonalizado

TABELA 2: Parâmetros de deslocamento térmico anisotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides para o Complexo 2. Os parâmetros U_{ij} correspondem à expressão: $-2 \pi^2 [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k (a^*) (b^*) U_{12}]$. Desvio padrão entre parênteses.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
U	34(1)	30(1)	37(1)	5(1)	12(1)	10(1)
O(2)	47(2)	64(2)	46(2)	13(2)	11(2)	26(2)
N(2)	32(2)	29(2)	31(2)	-1(1)	7(1)	11(1)
O(7)	61(2)	52(2)	48(2)	14(2)	29(2)	27(2)
O(5)	36(2)	38(2)	52(2)	-8(1)	13(1)	6(1)
O(3)	46(2)	32(2)	64(2)	-7(2)	29(2)	4(1)
O(1)	67(2)	53(2)	54(2)	15(2)	12(2)	30(2)
N(3)	32(2)	33(2)	38(2)	-4(2)	11(1)	11(1)
O(9)	90(3)	53(2)	90(3)	-16(2)	-5(2)	36(2)
N(1)	48(2)	28(2)	49(2)	-10(2)	10(2)	9(2)
C(3)	33(2)	30(2)	29(2)	0(2)	4(2)	13(2)
C(8)	33(2)	31(2)	31(2)	0(2)	10(2)	12(2)
C(2)	36(2)	30(2)	32(2)	3(2)	8(2)	13(2)
C(4)	33(2)	33(2)	50(3)	-2(2)	9(2)	9(2)
C(1)	44(2)	32(2)	35(2)	2(2)	10(2)	16(2)
N(4)	53(2)	46(2)	62(3)	-13(2)	3(2)	15(2)
C(14)	65(3)	62(3)	42(3)	-9(2)	12(2)	28(3)
C(10)	47(2)	29(2)	28(2)	-2(2)	1(2)	15(2)
O(8)	128(4)	65(3)	65(3)	-24(2)	-13(3)	57(3)
C(5)	43(2)	34(2)	62(3)	-5(2)	17(2)	4(2)
C(13)	88(4)	40(3)	43(3)	-4(2)	9(3)	30(3)
C(16)	96(5)	88(5)	56(4)	22(3)	36(3)	36(4)
O(10)	125(4)	110(4)	63(3)	-16(3)	-17(3)	59(4)
C(15)	49(3)	50(3)	42(3)	-9(2)	9(2)	11(2)
C(9)	35(2)	31(2)	34(2)	2(2)	7(2)	12(2)
C(6)	65(3)	43(3)	49(3)	1(2)	23(2)	23(2)
C(7)	43(2)	45(3)	65(3)	2(2)	25(2)	7(2)
C(12)	71(3)	32(2)	55(3)	-3(2)	9(3)	5(2)
C(11)	52(3)	34(2)	43(3)	1(2)	7(2)	9(2)
O(4)	42(2)	73(2)	61(2)	-10(2)	9(2)	24(2)
Cl(1)	77(1)	48(1)	131(2)	4(1)	53(1)	-7(1)
O(6)	47(2)	107(3)	79(3)	-23(3)	6(2)	40(2)
C(17)	57(3)	80(5)	112(6)	15(4)	-3(4)	20(3)

TABELA 3: Coordenadas cristalográficas dos átomos de hidrogênio (10^4) e seus parâmetros de deslocamentos vibracionais térmicos isotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^4$) do Complexo 2.

	x	y	z	U(eq)
H(7)	2398	704	3920	60
H(3)	6760	-1282	223	42
H(1)	8029	5018	4299	54
H(8)	7756	756	934	38
H(14)	6619	-4519	-2542	68
H(5)	9571	4962	3036	60
H(13)	4659	-6372	-2837	68
H(16A)	1670	-24	5488	115
H(16B)	2850	-603	5538	115
H(16C)	1405	-1438	4798	115
H(15)	6705	-2660	-1263	60
H(6A)	6097	4372	5203	77
H(6B)	5572	2871	5226	77
H(6C)	4828	3411	4296	77
H(7A)	9118	2939	524	64
H(7B)	10305	3955	1474	64
H(12)	2815	-6412	-1816	69
H(11)	2907	-4592	-427	54
H(4)	10563	2281	2132	90
H(6)	9137	-1370	-31	118
H(17A)	10099	-306	1825	128
H(17B)	9537	-1833	1674	128
H(17C)	8645	-1044	2208	128

ANEXO 6

TABELA 1: Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do Complexo 3. Desvio padrão entre parênteses.

	x	y	z	U(eq)
V	3123(1)	2038(1)	3366(1)	35(1)
O(5)	4904(2)	737(2)	2536(1)	43(1)
O(3)	989(2)	2286(2)	4376(1)	38(1)
O(2)	2256(2)	3025(2)	2409(1)	45(1)
O(1)	4314(2)	2969(2)	3627(2)	48(1)
N(3)	4871(3)	-1179(2)	3902(2)	36(1)
O(4)	324(3)	-2370(3)	8306(2)	56(1)
C(3)	1254(3)	228(3)	5786(2)	31(1)
N(1)	-1591(3)	1798(3)	6855(2)	40(1)
C(2)	466(3)	1649(3)	5324(2)	32(1)
N(2)	3503(3)	-156(2)	4300(2)	31(1)
C(10)	7068(3)	-1496(3)	2423(2)	37(1)
C(7)	1324(4)	-1934(4)	7332(2)	44(1)
N(4)	4139(3)	-2920(3)	1667(2)	48(1)
C(5)	-864(3)	443(3)	7296(2)	40(1)
C(8)	2739(3)	-638(3)	5230(2)	33(1)
C(1)	-1025(3)	2442(3)	5896(2)	37(1)
C(15)	7756(4)	-949(4)	1417(2)	51(1)
C(4)	551(3)	-392(3)	6796(2)	35(1)
C(9)	5529(3)	-599(3)	2982(2)	34(1)
C(11)	7838(4)	-2882(3)	2897(3)	48(1)
C(6)	-1976(4)	3930(4)	5473(2)	53(1)
C(16)	5200(4)	-4219(4)	1773(2)	56(1)
C(12)	9269(4)	-3717(4)	2380(3)	64(1)
C(13)	9934(5)	-3181(5)	1380(3)	73(1)
C(14)	9176(4)	-1810(5)	896(3)	69(1)
C(18)	4255(4)	-2071(4)	741(2)	64(1)
C(19)	5409(5)	-2494(4)	-90(2)	68(1)
C(17)	6478(5)	-3834(4)	39(3)	75(1)
C(20)	6416(5)	-4716(4)	983(3)	74(1)

U (eq) é definido como um terço do traço U_{ij} ortogonalizado.

TABELA 2: Parâmetros de deslocamento térmico anisotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides para o Complexo 3. Os parâmetros U_{ij} correspondem à expressão: $-2 \pi^2 [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k (a^*) (b^*) U_{12}]$. Desvio padrão entre parênteses.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
V	30(1)	32(1)	32(1)	-2(1)	1(1)	2(1)
O(5)	44(1)	38(1)	28(1)	-1(1)	5(1)	6(1)
O(3)	34(1)	35(1)	30(1)	-2(1)	2(1)	3(1)
O(2)	39(1)	48(1)	31(1)	1(1)	-1(1)	8(1)
O(1)	42(1)	43(1)	55(1)	-8(1)	-5(1)	-9(1)
N(3)	33(1)	28(1)	35(1)	-4(1)	-1(1)	7(1)
O(4)	50(1)	68(2)	34(1)	9(1)	-2(1)	-7(1)
C(3)	27(1)	36(1)	27(1)	-7(1)	-4(1)	-3(1)
N(1)	38(1)	42(2)	34(1)	-13(1)	4(1)	-2(1)
C(2)	28(1)	36(2)	29(1)	-8(1)	0(1)	-5(1)
N(2)	26(1)	31(1)	30(1)	-5(1)	-1(1)	1(1)
C(10)	30(1)	42(2)	38(2)	-15(1)	-3(1)	-2(1)
C(7)	37(1)	52(2)	33(2)	1(1)	-1(1)	-5(1)
N(4)	46(1)	54(2)	33(1)	-9(1)	0(1)	-1(1)
C(5)	39(1)	46(2)	26(1)	-5(1)	2(1)	-8(1)
C(8)	31(1)	32(1)	31(1)	-3(1)	-5(1)	-2(1)
C(1)	37(1)	35(2)	33(2)	-10(1)	1(1)	-4(1)
C(15)	44(2)	59(2)	42(2)	-17(2)	-2(1)	5(2)
C(4)	33(1)	41(2)	29(1)	-5(1)	-5(1)	-6(1)
C(9)	29(1)	36(2)	35(2)	-9(1)	-5(1)	-2(1)
C(11)	42(2)	38(2)	61(2)	-17(2)	-6(1)	3(1)
C(6)	48(2)	41(2)	50(2)	-8(2)	7(1)	5(1)
C(16)	67(2)	49(2)	39(2)	0(2)	-4(2)	-1(2)
C(12)	54(2)	50(2)	84(3)	-30(2)	-11(2)	8(2)
C(13)	48(2)	74(3)	93(3)	-55(3)	6(2)	10(2)
C(14)	55(2)	94(3)	48(2)	-31(2)	14(2)	-5(2)
C(18)	68(2)	58(2)	41(2)	-4(2)	0(2)	16(2)
C(19)	77(2)	65(2)	33(2)	-2(2)	8(2)	8(2)
C(17)	81(3)	64(3)	45(2)	-9(2)	14(2)	20(2)
C(20)	85(3)	54(2)	50(2)	-5(2)	-1(2)	23(2)

TABELA 3: Coordenadas cristalográficas dos átomos de hidrogênio (10^4) e seus parâmetros de deslocamentos vibracionais térmicos isotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^4$) do Complexo 3.

	x	y	z	U(eq)
H(3)	5231	-2067	4217	43
H(2)	-657	-2389	8260	85
H(7A)	1407	-2655	6928	53
H(7B)	2492	-1938	7389	53
H(5)	-1340	57	7964	47
H(8)	3178	-1596	5553	39
H(15)	7268	-8	1093	61
H(11)	7385	-3255	3572	58
H(6A)	-2933	4265	5984	79
H(6B)	-2408	3862	4911	79
H(6C)	-1204	4626	5248	79
H(16)	5125	-4833	2413	68
H(12)	9785	-4644	2707	76
H(13)	10899	-3746	1031	87
H(14)	9617	-1457	216	82
H(20)	3515	-1143	655	77
H(19)	5452	-1871	-726	81
H(18)	7258	-4161	-514	90
H(17)	7178	-5629	1089	88
H(1)	-2400(50)	2140(40)	7210(30)	71(13)

ANEXO 7

TABELA 1: Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do Complexo 4. Desvio padrão entre parênteses.

	x	y	z	U(eq)
U	1254(1)	839(1)	2399(1)	17(1)
S(2)	3455(4)	-141(1)	1110(3)	23(1)
S(1)	3426(5)	1208(1)	-542(3)	33(1)
O(5)	945(12)	219(2)	3624(7)	22(2)
O(4)	-3727(12)	1751(2)	-3249(7)	24(2)
O(2)	-1520(11)	797(2)	1513(7)	23(2)
N(2)	-513(14)	915(3)	4455(9)	19(2)
O(7)	2175(12)	273(2)	1031(7)	23(2)
O(1)	3995(11)	881(2)	3301(8)	26(2)
N(3)	-677(14)	539(3)	5208(8)	21(2)
O(3)	896(11)	1528(2)	2898(8)	23(2)
O(6)	1875(14)	1183(3)	388(8)	36(2)
C(2)	-630(15)	1775(4)	3260(9)	19(2)
C(4)	-3469(15)	1926(3)	4419(10)	16(2)
C(12)	-1886(19)	541(4)	-1718(11)	26(3)
N(1)	-2476(14)	2455(3)	2925(8)	20(2)
C(017)	101(16)	208(3)	4655(10)	19(2)
C(8)	-1647(16)	1227(3)	4786(10)	17(2)
C(7)	-4909(17)	3182(4)	390(11)	22(2)
C(5)	-3703(17)	2319(4)	3790(10)	23(2)
C(6)	385(19)	2332(4)	1689(12)	30(3)
C(13)	5634(18)	-82(4)	2549(13)	35(3)
C(3)	-1889(15)	1640(3)	4146(10)	16(2)
C(1)	-956(17)	2190(4)	2673(12)	29(3)
C(10)	5410(20)	1590(5)	228(15)	49(4)
C(11)	1980(30)	1529(7)	-1877(15)	85(7)

U (eq) é definido como um terço do traço U_{ij} ortogonalizado.

TABELA 2: Parâmetros de deslocamento térmico anisotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides para o Complexo 4. Os parâmetros U_{ij} correspondem à expressão: $-2 \pi^2 [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k (a^*) (b^*) U_{12}]$. Desvio padrão entre parênteses.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
U	22(1)	19(1)	12(1)	1(1)	5(1)	-1(1)
S(2)	28(1)	24(2)	20(1)	-3(1)	10(1)	-1(1)
S(1)	40(2)	40(2)	22(2)	-5(1)	14(1)	-12(1)
O(5)	40(4)	17(4)	13(4)	1(3)	16(3)	4(3)
O(4)	33(4)	24(5)	16(4)	-5(3)	7(3)	1(3)
O(2)	25(4)	25(5)	18(4)	2(3)	3(3)	0(3)
N(2)	26(4)	16(6)	15(4)	2(4)	3(3)	1(4)
O(7)	38(4)	16(5)	15(4)	-6(3)	5(3)	-5(3)
O(1)	24(4)	24(5)	28(4)	-5(4)	0(3)	0(3)
N(3)	35(5)	21(6)	12(4)	1(4)	13(4)	-1(4)
O(3)	21(4)	18(5)	28(4)	2(3)	0(3)	-3(3)
O(6)	56(6)	36(6)	25(5)	4(4)	26(4)	-3(4)
C(2)	15(4)	36(7)	3(4)	-3(4)	-6(3)	6(4)
C(4)	14(4)	19(6)	13(5)	-7(4)	0(4)	-2(4)
C(12)	38(6)	24(7)	16(5)	0(5)	6(5)	-9(5)
N(1)	33(5)	12(5)	16(4)	2(4)	8(4)	1(4)
C(017)	18(5)	24(7)	16(5)	4(4)	7(4)	0(4)
C(8)	21(5)	12(6)	21(5)	2(4)	9(4)	0(4)
C(7)	32(6)	15(6)	21(6)	2(5)	8(4)	-5(4)
C(5)	25(5)	27(7)	15(5)	2(5)	2(4)	6(4)
C(6)	36(6)	25(7)	27(6)	15(5)	7(5)	0(5)
C(13)	27(6)	27(8)	46(8)	-5(6)	0(5)	3(5)
C(3)	20(5)	14(6)	14(5)	2(4)	-1(4)	3(4)
C(1)	24(6)	37(8)	23(6)	3(5)	2(5)	-3(5)
C(10)	40(7)	43(10)	52(9)	12(7)	-17(6)	-10(6)
C(11)	54(10)	160(20)	35(9)	52(11)	-9(7)	-39(11)

TABELA 3: Coordenadas cristalográficas dos átomos de hidrogênio (10^4) e seus parâmetros de deslocamentos vibracionais térmicos isotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^4$) do Complexo 4.

	x	y	z	U(eq)
H(4)	-3894	1957	-2778	37
H(12A)	-615	606	-1020	39
H(12B)	-2750	795	-1948	39
H(12C)	-1445	436	-2514	39
H(8)	-2358	1180	5491	21
H(7A)	-5736	3439	70	27
H(7B)	-5941	2951	381	27
H(5)	-4767	2504	3971	27
H(6A)	-266	2582	1207	44
H(6B)	440	2107	1049	44
H(6C)	1838	2399	2183	44
H(13A)	6629	131	2363	52
H(13B)	6386	-351	745	52
H(13C)	5074	5	3321	52
H(10A)	6398	1461	993	74
H(10B)	4705	1831	536	74
H(10C)	6216	1684	-426	74
H(11A)	794	1367	-2414	127
H(11B)	2938	1620	-2443	127
H(11C)	1410	1776	-1503	127

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)