

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA

Estudo da Reatividade de *N*-(2-hidroxietil)-*N'*-(4-metilfenil)guanidina com Cobre(II): Uma Abordagem Experimental e Computacional.

RIVER SOUZA MAGALHÃES

ORIENTADOR: PROF.DR. APARECIDO RIBEIRO DE SOUZA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

GOIÂNIA 2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA

Estudo da Reatividade de *N*-(2-hidroxietil)-*N'*-(4-metilfenil)guanidina com Cobre(II): Uma Abordagem Experimental e Computacional.

River Souza Magalhães

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás, como exigência parcial, para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Aparecido Ribeiro de Souza

Goiânia 2011

Dados de Catalogação Internacional na Publicação (CIP)
GPT/BC/UFG

M188 Magalhães, River Souza.
e Estudo da Reatividade de N,N'-(2-hidroxietil)-(4-metilfenil) Guanidina com Cobre (II): uma Abordagem Experimental e Computacional [manuscrito] / River Souza Magalhães. - 2011.
68 f. : il., figs., tabs.

Orientador: Prof. Aparecido Ribeiro de Souza.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química, 2011.

Bibliografia: f. 36-39.
Inclui apêndices e anexos.

1. Guanidina funcionalizada 2. Estudo conformacional 3. Síntese do complexo de cobre (II) I. MAGALHÃES, River Souza. II. Universidade Federal de Goiás. PrPPG III. Título.

CDU:

547.495.9

Bibliotecária: Jacqueline P. Mota – CRB1/2069

FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora de Qualificação de Mestrado em Química, apresentada ao Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás, em

Comissão Julgadora:

Aprovado em: 25/02/2011

Goiânia

Prof. Dr. Aparecido Ribeiro de Souza

Prof. Dr. Anselmo Elcana de Oliveira(UFGO)

Prof. Dr. Cleonice Rocha(MAF/PUCGO)

Goiânia 2011

DEDICATÓRIA

Aos meus pais João e Terezinha

AGRADECIMENTOS

Agradecer a todos os professores que de alguma forma contribuiu direta ou indiretamente na minha formação acadêmica.

Aos meus irmãos Ronaldo, Ronando, Roland, Rosana, Purcina, Roraima, meu sobrinho Ronan e minhas sobrinhas Randara e Bheatriz.

Minha mãe Maria Lisboa, meus irmãos José Manuel, Ivone, Ieda, Telson, Glauciano e Junior que muito contribuíram com meus estudos.

Ao Prof. Dr. Aparecido Ribeiro de Souza por confiar em mim esse trabalho, e me orientar de forma tão segura.

Ao Prof. Dr. Anselmo Elcana de Oliveira pela ajuda nos cálculos, pois sem ele esse trabalho não teria terminado.

Ao Prof. Dr. Freddy Guimarães pelas conversas informais que muito contribuiu nos cálculos.

Ao Prof. Dr. Luciano Moraes Lião, pela ajuda nos espectros e pelas discussões sobre RMN que muito contribuiu.

Ao Prof. M.sc. Nilson Tavares, amigo a colega de trabalho.

A Prof. M.sc. Regiane Lopes, que se tornou uma colega de trabalho e uma amiga.

Ao Gustavo que se tornou um grande amigo. Bom a lista é grande, então a todos do LQCT, e do Laboratório de Inorgânica.

Aos professores e coordenadores do IFTO Campus Paraíso, que me substituíram quando eu precisei me ausentar.

RESUMO

Este trabalho apresenta a síntese da *N*-[*N'*-(2-hidroxietil)-(4-metilfenil)]-tioureia, do ligante *N*-[*N'*-(2-hidroxietil)-(4-metilfenil)]-guanidina e do complexo de cobre II [Cu(oib)₂]. Os compostos foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho, RMN de ¹H e difração de raios-X. O resultado de DRX mostra o modo de coordenação do ligante ao íon metálico, além da estrutura quadrado planar, é observado uma ligação trans para o cromóforo CuN₂O₂. Estudos conformacionais da molécula do ligante *N*-[*N'*-(2-hidroxietil)-(4-metilfenil)]-guanidina que foram realizados para confrontar dados experimentais com dados calculados. Os cálculos computacionais da molécula do ligante *N*-[*N'*-(2-hidroxietil)-(4-metilfenil)]-guanidina mostra uma pequena diferença de energia entre os três tautômeros, não sendo possível afirmar com firmeza o mais estável. Os dados de RMN ¹H mostram que o mais abundante em solução é o tautômero II e o III. Cálculos de energia dos estados de transição para o caminho reacional. Além do cálculo das frequências imaginárias para caracterização dos estados de transição.

ABSTRACT

This work presents the synthesis of *N*[-(4-methylphenyl)]-thiourea, the ligand *N*[-*N'*-(2-hydroxyethyl)-(4-methylphenyl)]-guanidine and the copper II complex. The compounds were characterized by infrared spectroscopy, ^1H NMR and X-ray diffraction. The results of X-ray shows the mode of ligand coordination to the metal ion, in addition to square planar structure, a connection is observed for the trans chromophore CuN_2O_2 . Conformational studies of the molecule the ligand *N*[-*N'*-(2-hydroxyethyl)-(4-methylphenyl)]-guanidine and were performed to compare experimental data with calculated data. the computation of ligand molecule *N*[-*N'*-(2-hydroxyethyl)-(4-methylphenyl)]-guanidine shows the small energy difference between the threes tautomers, it is not possible to state firmly the most stable. The ^1H NMR data show that the solution is more abundant in the tautomer II and III. Calculations of energy transition states for the reaction path. In addition to the calculations of imaginary for the characterization of transition states.

SUMÁRIO

Dedicatória.....	i
Agradecimentos.....	ii
Resumo.....	iii
Abstract.....	iv
Sumário.....	v
Lista de abreviações e símbolos.....	vi
Lista de figuras.....	vii
Lista de tabelas.....	ix
Apêndice.....	x
 1. INTRODUÇÃO.....	 1
1.1. Justificativa.....	1
1.1. Método de obtenção de guanidinas.....	2
 2. OBJETIVOS.....	 7
 3. EXPERIMENTAL.....	 8
3.1. Materiais e Métodos Físicos.....	8
3.2.1. Preparação da Tiouréia.....	8
3.2.2. Preparação do Ligante N- benzoil-guanidina BHMg.....	9
3.3.3. Preparação do Complexo de Cobre (II).....	9
3.3. Metodologia Computacional.....	10
 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	 12
4.1. Síntese, caracterização e estudo computacional da guanidina bhm _g	3
4.2. Síntese, caracterização e estudo computacional da reação de formação do [Cu(oib) ₂].....	19
4.2.1. Caracterização do [Cu(oib) ₂].....	19
4.2.2. Cálculos Computacionais para o [Cu(oib) ₂].....	20
4.2.2.1. Barreira de Energia dos Estados de Transição e Frequências Imaginárias.....	28
4.2.2.2. Proposta Mecanística de formação do Complexo de cobre (II).....	34
 5. CONCLUSÕES.....	 35
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	36
 APÊNDICE 1. Dados cristalinos, parâmetros de refinamento para o ligante e interações de hidrogênios experimental e calculado.....	 40
Apêndice 2. Figuras dos estados de transição.....	41

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

BHMG	<i>N,N'</i> -(2-hidroxietil)-(4-metilfenil)guanidina
CDCl ₃	Clorofórmio deuterado
CHCl ₃	Clorofórmio
CH ₃ CN	Acetonitrila
[Cu(oib) ₂]	Bis-[<i>N</i> -1,3-oxazolidin-2-(ilideno)-benzamida] cobre(II)
DCM	Diclorometano
DMF	Dimetilformamida
DRX	Difração de Raios-X
Et	Etila
et al.	<i>lat et alli</i> (e outros)
IV	Infravermelho
Int	Intermediário
Intb	Intermediário (a)
Intb	Intermediário (b)
Intfinal	Intermediário final
M	<i>ing.</i> medium (médio)
Me	Metila
MeTOH	Metanol
ORTEP	<i>ing.</i> Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot Programa (Programa de ilustração Gráfica de Elipsóides Térmicos do laboratório Oak Rdge Ponto de Fusão)
PF	Ressonância Magnética Nuclear de Prótons
RMN de ¹ H	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono
RMN de ¹³ C	13
s	<i>ing.</i> strong (forte)
vs	<i>ing.</i> very strong (muito forte)
w	<i>ing.</i> Weak
vw	<i>ing.</i> very weak (muito fraco)
m	<i>ing.</i> medium (médio)
Δ	Deformação de Ângulo
ν	Estiramento
eV	Elétron Volt
TS	Estado de transição

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura Molecular da Guanidina e seus derivados de ocorrência natural.....	1
Figura 2. Métodos de obtenção de guanidinas substituídas, arilação, acilação, alquilação.....	2
Figura 3. Estruturas de ressonância do o íon guanidínio.....	2
Figura 4. Estrutura molecular da <i>N,N'</i> -(2-hidroxietyl)-(4-metilfenil)guanidina.....	3
Figura 5. Estrutura molecular (a) Bis-[<i>N</i> -1,3-oxazolidin-2-(ilideno)-benzamida] cobre(II), (b)com destaque em azul para o núcleo oxazólico em (b).....	4
Figura 6. Estrutura molecular do aminoácido histidina, das bases nitrogenadas adenina e guanina ,mostrando a cadeia cíclica do imidazol comum as três moléculas.....	4
Figura 7. Caminho reacional extraído da ref. Fang, <i>et al</i> , 2009.....	6
Figura 8. Esquema 1 síntese da <i>N'</i> -benzoil- <i>N</i> -(4-metilfenil)-tiouréia.....	12
Figura 9. Esquema 2 síntese da <i>N,N'</i> -(2-hidroxietyl)-(4-metilfenil)-guanidina.....	13
Figura10. Espectro de IV do ligante BHMg tautômero I em disco de KBr.....	14
Figura 11. Esquema 3 equilíbrio tautomérico do ligante <i>N</i> -[<i>N'</i> -(2- hidroxietyl)-(4-metilfenil)-guanidina].....	16
Figura 12. Representação Ortep da <i>N</i> ,(<i>N'</i> -2-hidroxietyl)-(4-metilfenil)-guanidina	16
Figura 13. Espectro de RMN de ¹ H da <i>N</i> ,(<i>N'</i> -2-hidroxietyl)-(4-metilfenil)-guanidina em CDCl ₃	18
Figura 14. Esquema (4). Hidrogênios explícitos irradiado para o efeito NOE.....	17
Figura 15. Tautômero I otimizado com o método PM6. Os átomos de hidrogênios em branco, nitrogênio em azul, oxigênio em vermelho e carbono em cinza.....	20
Figura 16. Tautômero II otimizado com o método PM6. Os átomos de hidrogênios em branco, nitrogênio em azul, oxigênio em vermelho e carbono em cinza.....	21
Figura 17. Tautômero III otimizado com o método PM6. Os átomos de hidrogênios em branco, nitrogênio em azul, oxigênio em vermelho e carbono em cinza.....	22

Figura 18. Espectro de IV do Complexo Bis-[N-1,3-oxazolidin-2-(ilideno)-benzamida] cobre(II) [Cu(oib) ₂] em disco de KBr.....	23
Figura 19. Representação Ortep da molécula do complexo Bis-[N-1,3-oxazolidin-2-(ilideno)-benzamida]cobre(II).....	25
Figura 20. Mecanismo proposto para a formação do [Cu(oib) ₂].....	27
Figura 21. Representação ORTEP da estrutura cristalográfica do complexo [Cu(bcmg) ₂], retirado da referencias [Quintino, M.P.2006].....	28
Figura 22. Diagrama das Barreiras de energia dos estados de transição TS1 ao int3 para formação do complexo. Ambos os caminhos é referente ao tautômero III.....	30
Figura 23. Diagrama de energia dos estados de transição TS4 ao intfinal para formação do complexo. Caminho b em vermelho é referente ao tautômero III pelo átomo de nitrogênio e o caminho a pelo átomo de oxigênio.....	31
Figura 24. Orbitais Homo e Lumo do tautômero III.....	33
Figura 25. Proposta Mecanística de formação do complexo Bis-[N-1,3-Oxazolidin-2-(ilideno)-Benzamida] Cobre (II) caminho b	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Atribuição tentativa das frequências vibracionais dos espectros na região do infravermelho do <i>N</i> ,(<i>N</i> '-2-hidroxiethyl)-(4-metilfenil)-guanidina (BHMg) e do complexo bis-[<i>N</i> -1,3-oxazolidin-2-(ilideno)-benzamida] de cobre(II), [Cu(oib) ₂].....	14
Tabela 2. Comprimento (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados da <i>N</i> ,(<i>N</i> '-2-hidroxiethyl)-(4-metilfenil)-guanidina para dados experimentais obtidos do difração de raios-X e computacional pelo método DFT Nível B3LYP/ 6-311G*.....	15
Tabela 3. Ligação de hidrogênio para a <i>N</i> ,(<i>N</i> '-2-hidroxiethyl)-(4-metilfenil)-guanidina (Å e °).....	16
Tabela 4. Dados espectrais de NOE da guanidina em (CDCl ₃).....	17
Tabela 5. Energias dos Tautômeros Otimizados com o Método PM6 com PCMem (Kcal/mol).....	19
Tabela 6. Atribuição tentativa das frequências vibracionais dos espectros na região do infravermelho do <i>N</i> ,(<i>N</i> '-2-hidroxiethyl)-(4-metilfenil)-guanidina (BHMg) e do complexo bis-[<i>N</i> -1,3-oxazolidin-2-(ilideno)-benzamida] de cobre(II), [Cu(oib) ₂].....	24
Tabela 7. Comprimento (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados o complexo [Cu(oib) ₂] dados experimentais obtidos do difração de raios-X e computacional pelo método DFT Nível B3LYP/ 6-311G.....	26
Tabela 8. Cargas de Mulliken dos átomos importantes para formação do TS5.....	27
Tabela 9. Cargas de Mulliken dos átomos importantes para formação do TS6.....	27

Apêndice 1

Tabela A1.1. Dados cristalográficos e refinamento da estrutura do ligantes BHMG e do complexo $[\text{Cu}(\text{oib})_2]$	41
Tabela A2. Ângulo de ligação $[\text{\AA}]$ do Tautômero I bhmg calculado método PM6 com PCM (Modelo do Contínuo Polarizável).....	42
Tabela A3. Comprimento de ligação $[\text{\AA}]$ do Tautômero I bhmg calculado método PM6 com PCM (Modelo do Contínuo Polarizável).....	43
Tabela A4. Ângulo de ligação $[\text{\AA}]$ do Tautômero II bhmg calculado método PM6 com PCM (Modelo do Contínuo Polarizável).....	44
Tabela A5. Comprimento de ligação $[\text{\AA}]$ do Tautômero II bhmg calculado método PM6 com PCM (Modelo do Contínuo Polarizável).....	45
Tabela A6. Ângulo de ligação $[\text{\AA}]$ do Tautômero III bhmg calculado método PM6 com PCM (Modelo do Contínuo Polarizável).....	46
Tabela A7. Comprimento de ligação $[\text{\AA}]$ do Tautômero III bhmg calculado com método PM6 com PCM (Modelo do Contínuo Polarizável).....	47
Tabela A8. Comprimento de ligação $[\text{\AA}]$ do ligante BHMG.....	48
Tabela A9. Ângulo de ligação $[\text{\AA}]$ do ligante BHMG.....	49
Tabela A10. Ângulo de ligação $[\text{\AA}]$ do complexo $[\text{Cu}(\text{oib})_2]$ dados experimental.....	50
Tabela A11. Comprimento de ligação $[\text{\AA}]$ do complexo $[\text{Cu}(\text{oib})_2]$ dados experimental.....	51

Apêndice 2

Figura A2.1. Estados transição do TSa1 e do TSb1 para simulação com Tautômero III.....	52
Figura A2.1. Estados transição do TSb1 para simulação com Tautômero III.....	52
Figura A2.3. Intermediário 4 dos estados transição do TSb1 ao TSb6 para simulação com Tautômero III.....	52
Figura A2.4. Estados transição do TSb5 para simulação com Tautômero III.....	53
Figura A2.5. Estados transição do TS6 para simulação com Tautômero III.....	53
Figura A2.6. intermediário final para simulação com Tautômero III.....	54

1. INTRODUÇÃO

As guanidinas estão presentes em muitos compostos naturais e sintéticos biologicamente ativos. Dentre suas principais aplicações, podemos citar, o uso como catalisadores em reações orgânicas [Vargas, 1996], a atividade antibacteriana [Dafu, *et al.* 2009], antidiabética [Rajesh, *et al.* 2007] e anti-inflamatória [Maija, *et al.* 2010]. As guanidinas estão presentes em muitas reações biológicas importantes tais como precursores de creatinina, proteínas e DNA [Lehninger, 2007] Figura 1 e podem ser preparadas a partir da reação direta com guanidina mais simples, conforme está mostrado na figura 2.

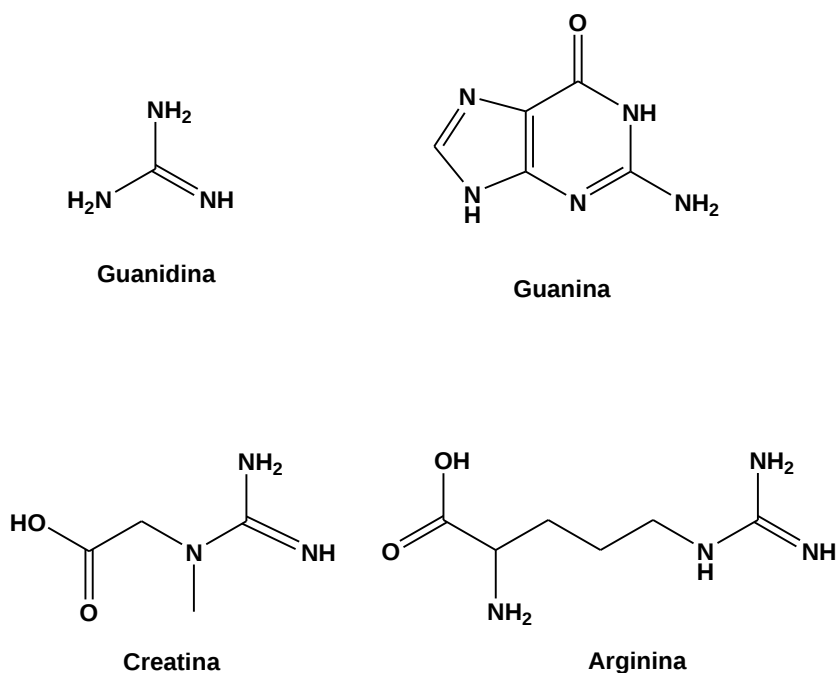


Figura 1. Estrutura Molecular da Guanidina e alguns derivados de ocorrência natural

A guanidina figura 1 foi isolada pela primeira vez em 1861 por Strecker, a partir da degradação da guanina figura 1. As guanidinas são compostos versáteis, por apresentarem facilidades de inserção de grupos substituintes nos respectivos átomos de nitrogênios, e apresentam um alto valor de pKa (13,65). A seguir temos alguns exemplos de rotas sintéticas de guanidinas [Short, *et al.*, 1963].

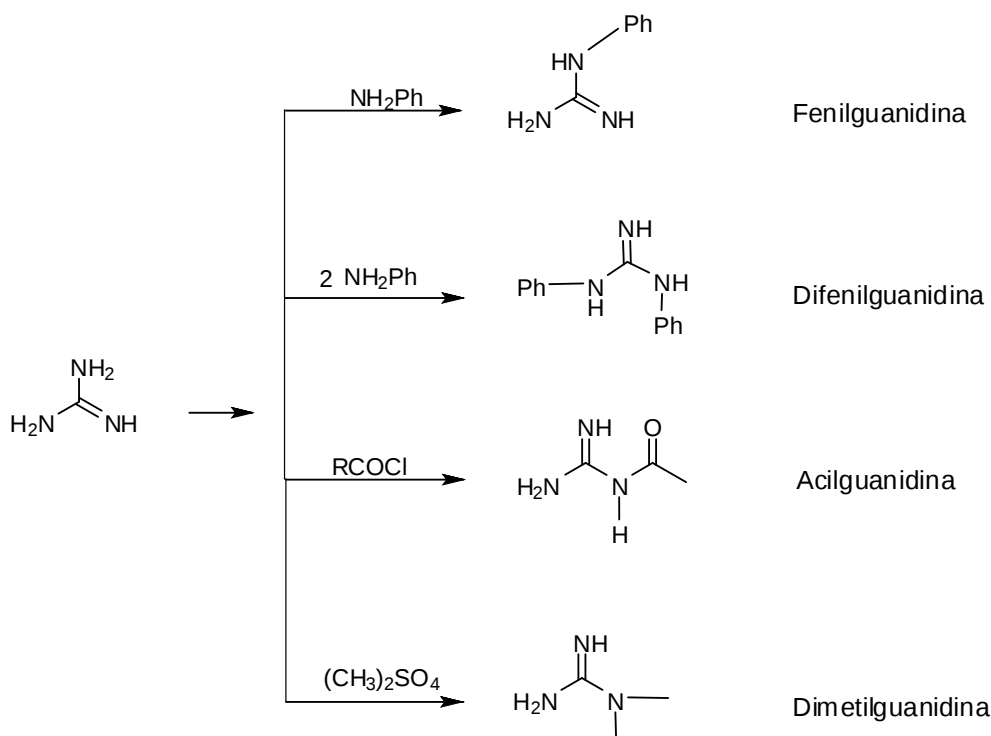


Figura 2. Método de obtenção de guanidinas substituídas, arilação, acilação, alquilação.

Guanidinas são espécies orgânicas que possuem em sua estrutura um carbono sp^2 ligado a três átomos de nitrogênio. Sua estrutura permite a formação de diferentes estruturas N , N' , N'' -substituídas, sendo este um dos fatores mais atrativos na utilização desses compostos como ligantes. O alto valor do pK_a das guanidinas está relacionado à estabilidade de seus ácidos conjugados (íon guanidínio), onde a carga positiva pode ser dispersa em três átomos de nitrogênio através de ressonância figura 3. Essa característica dá a essa classe de moléculas uma flexibilidade estéreo-eletrônica capaz de gerar diferentes modelos de coordenação quando ligadas ao cobre, tanto como guanidinas quanto com seus ânions $[(\text{RN})_2\text{CNR}_2]^-$ [guanidinato (1-)] e $[(\text{RN})_3\text{C}]^{2-}$ [guanidinato(2-)] [Bailey & Pace, 2001].

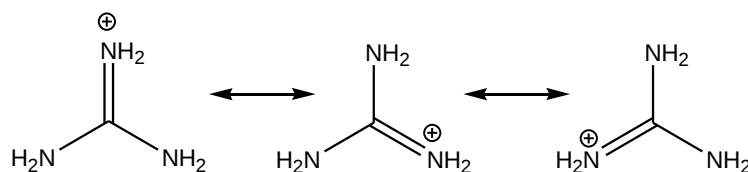


Figura 3. Estruturas de ressonância do o íon guanidínio.

Nos últimos anos, a exploração das propriedades ligantes das guanidinas, em particular de guanidinas substituídas e seus ânions, tem-se intensificado e uma variedade de modos de coordenação tem sido observado para vários metais tais como (Co(II), Ni (II), Pd(II), Cu(II), Cr(III), Zn(II), Pt(II), Tc(II), Au(III), acarretando em um pronunciado efeito na química dos complexos resultantes, [Bailey & Pace, 2001; Coles, 2006].

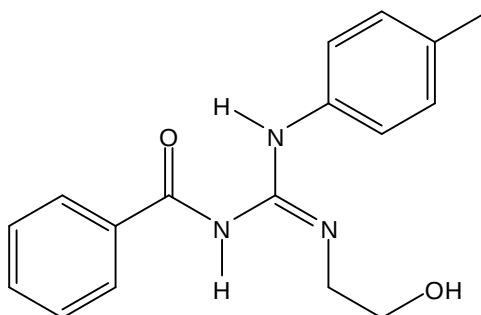


Figura 4. Estrutura molecular da *N,N'*-(2-hidroxietil)-(4-metilfenil)guanidina

Desde 2006, nosso laboratório vem estudando a química de coordenação de cobre (II) com diferentes guanidinas conhecidas e outras inéditas [Cunha *et al.*, 2001 e Sabino *et al.*, 2008], com objetivo de entender a sua reatividade, bem como as diferentes formas de coordenação. Dentre os muitos sistemas estudados por nosso laboratório a *N*-[*N'*-(2-hidroxietil)-(4-metilfenil)-guanidina (Figura 4) tem apresentado um comportamento inesperado quando colocada para reagir com sais de cobre(II). Todos os resultados obtidos até o momento levam a acreditar que o ligante sofre transformação intramolecular quando coordenada ao cobre(II). Relatos dessa observação foram publicados na dissertação de Quintino, 2007 e indicam a formação de um novo derivado orgânico com núcleo oxazólico coordenado ao cobre(II) (figura 5a). O processo é bastante interessante e raro, porque envolve a eliminação de um grupo amina (desaminação) seguido da formação de um importante heterocíclico, um núcleo oxazólico, em destaque na figura 5, provavelmente em duas etapas.

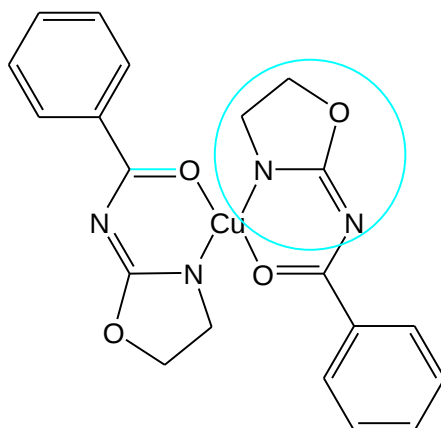


Figura 5. Estrutura molecular do Bis-[N-1,3-oxazolidin-2-(ilideno)-benzamida] cobre(II) com destaque em azul para o núcleo oxazólico.

Os oxazóis são estruturas semelhantes aos imidazóis que possuem funções biológicas bastante específicas. Presentes em aminoácidos essenciais, como na histidina, o núcleo imidazólico é o principal alvo de coordenação de metais em metaloenzimas com diferentes funções biológicas [Mirica, *et al*, 2004]. Além disso, os heterocíclicos em geral são constituintes das estruturas de muitos fármacos, por isso são alvos de intensa investigação em química orgânica.

Os oxazóis têm atraído considerável atenção por suas propriedades desejáveis no campo da química de coordenação, e no campo da bioinorgânica de metaloenzimas, química medicinal e hemoproteínas [Xuemei, *et al*, 2007].

Compostos, como histidina, guanina e adenina, contêm o anel imidazólico na sua estrutura como pode ser observado na figura 6, e estão envolvidos em ligação intramoleculares ou intermoleculares de macromoléculas biológicas, sob condições específicas de pH [1,13-15] [Adam, *et al*, 2004] .

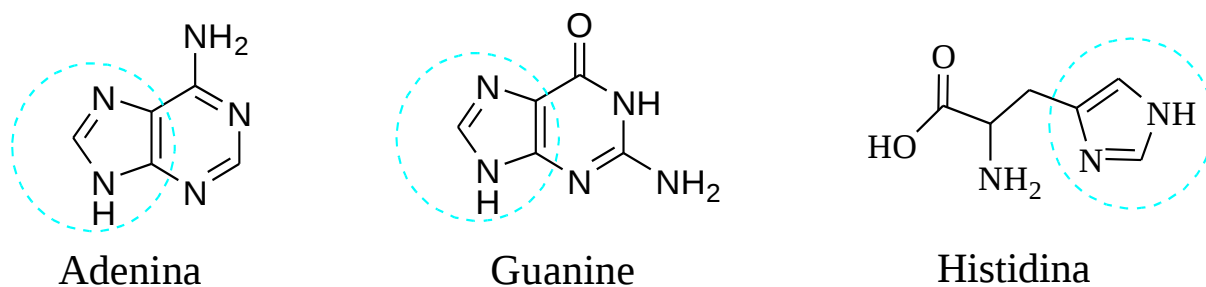
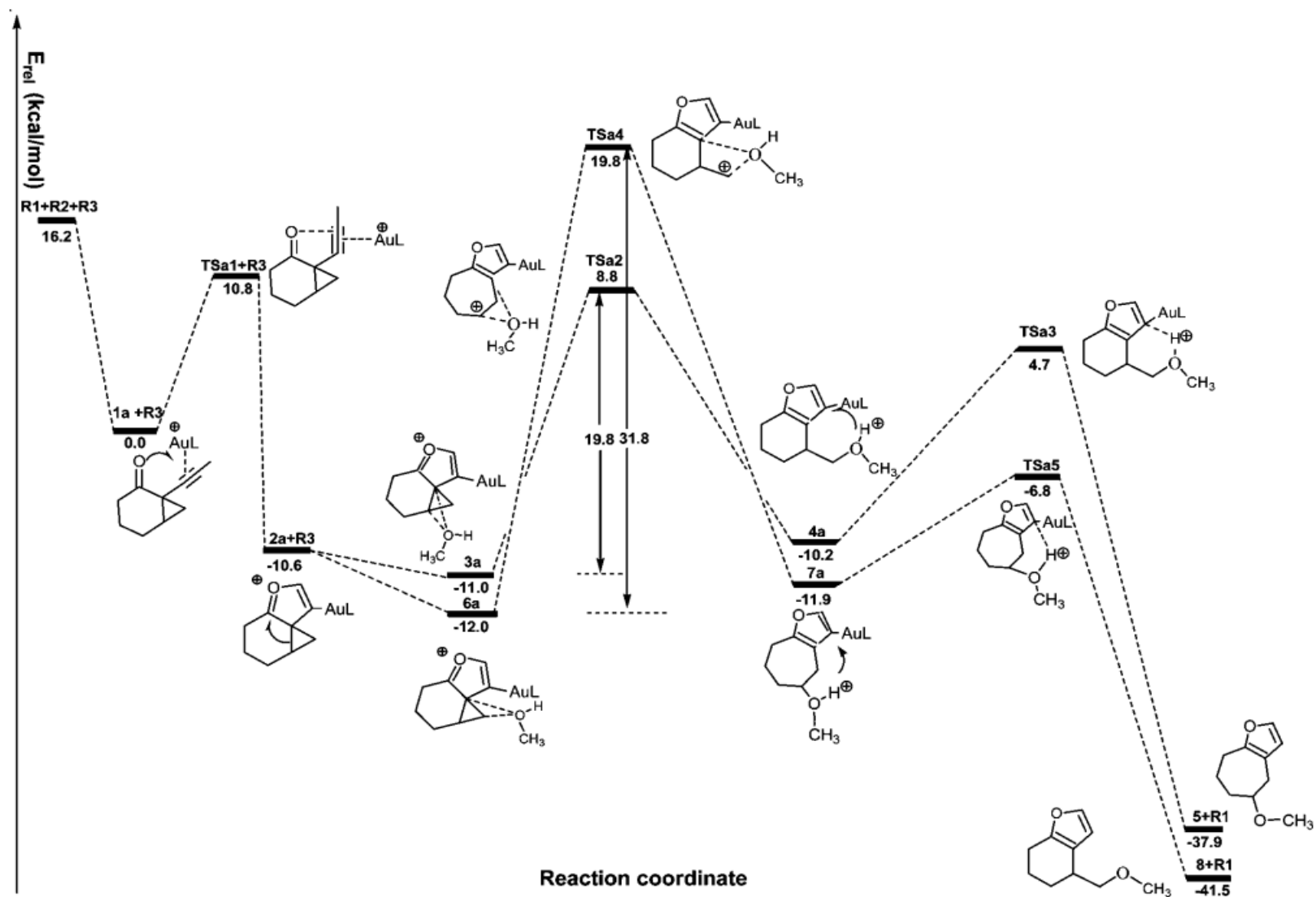


Figura 6. Estrutura molecular do aminoácido histidina, das bases nitrogenadas adenina e guanina, mostrando a cadeia cíclica do imidazol comum as três moléculas.

Nas últimas décadas teve um aumento no uso de ferramentas computacionais, para calcular propriedades termodinâmicas, como, energias, entalpia de formação, energia livre de Gibb's, e propriedades físicas, como temperatura de fusão e ebulição [Camargo, *et al.*, 2009], tem sido investigadas com programas computacionais. Propriedades dos sistemas reacionais, como estado de transição e o caminho da reação, têm levado muitos pesquisadores a dedicarem uma boa parte de seu tempo em pesquisa sobre a natureza desses sistemas [Fukui, 1982].

Nas últimas duas décadas o avanço das tecnologias computacionais de hardware e software possibilitou uma maior precisão nos cálculos. [Dewar, *et al.*, 1985], [Stewart, *et al.*, 2009], [Raso, *et al.*, 2001]. O caminho muitas reações químicas vem sendo elucidado por muitos pesquisadores, um bom exemplo é o caminho da reação de Investigação do mecanismo de catálise ROMP do norborneno, modelado computacionalmente por Silva e colaboradores em, 2010 usando o método DFT, outro exemplo foi o de [Fang, *et al.*, 2008], como mostrado na figura 7.

Figura 7. Caminho reacional extraído da ref. FANG, *et al*, 2008.

2.OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivos: a) Estudar a reatividade entre a guanidina (*N,N'*-(2-hidroxietil)-(4-metilfenil)guanidina) e o sal cloreto de cobre(II) dihidratado; b) determinar os estados de transição de formação do complexo *bis*-[N-1,3-oxazolidin-2-(ilideno)-benzamida] de cobre(II) (Figura 5), através de cálculos computacionais; c) propor um mecanismo de formação do *bis*-[N-1,3-oxazolidin-2-(ilideno)-benzamida] de cobre(II).

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Materiais e Métodos Físicos

Os reagentes utilizados nas sínteses foram previamente purificados conforme descrito na literatura [Perrim & Amarego, 1988]. A *N*-benzoil-(4-metilfenil) tiouréia e o isotiocianato de benzoíla foram sintetizados de acordo com os trabalhos de Sarkis & Faisal, 1985 e Ambelang & Johnson, 1993. A *N*-benzoil-guanidina sintetizada nesse trabalho, foi caracterizada através de ponto de fusão, Espectroscopia Vibracional (região do infravermelho) e de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H .

Os espectros na região do infravermelho (IV) do ligante *N,N'*-(2-hidroxietil)-(4-metilfenil)guanidina e do complexo Bis-[*N*-1,3-oxazolidin-2-(ilideno)-benzamida] cobre(II), foram obtidos num espectrofotômetro Bomem BM100 FT-IR em pastilha de KBr a 1% na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} .

As análises de pontos de fusão foram, obtidos em um aparelho Monoscop Karl Kolb. Os espectros de RMN foram obtidos em um aparelho Bruker 500, cujos deslocamentos químicos (δ) foram expresso em ppm, tendo como padrão interno TMS para o Ressonância Magnética Nuclear de RMN de ^1H em clorofórmio deuterado. Os espectros foram tabelados, como foi o caso, na ordem de núcleos, multiplicidades (singleto (s); duplete(d); tripleto(t); quarteto(q); multiplete(m); sinal largo(sl) e a constante de acoplamento(J) em Hz. Os espectros de RMN foram realizados no Laboratório de RMN do Instituto de Química Orgânica da Universidade Federal de Goiás sob a supervisão do Professor Dr. Luciano Moraes Lião.

As análises de difração foram executada em um difratômetro CAD4 utilizando radiação de $\text{CuK}\alpha$, à temperatura ambiente, no laboratório de cristalografia do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás, sob supervisão do Professor. Dr. José

Ricardo Sabino. Os dados foram corrigidos por efeitos de polarização, Lorentz e absorção. As soluções das estruturas foram obtidas pelo método de Patterson do átomo pesado e os átomos leves foram localizados com técnicas de Transformada de Fourier. Os dados cristalinos e os parâmetros de refinamento das estruturas cristalográficas do ligante BHMg e do complexo estão apresentados nos apêndices A8 a A11 páginas 43 a 46.

3.2. Preparação dos Compostos

3.2.1. Preparação da *N*-benzoil-(4-metilfenil) tiouréia

A *N*-benzoil-(4-metilfenil)-tiouréia, foi preparada adicionando 0,015 mmol de cloreto de benzoíla, num balão de 50 mL e sob agitação constante adicionou-se 0,0165 mmol de isotiocianato de potássio dissolvido em 15 mL de acetona PA, a mistura adquiriu uma coloração amarela, deixou-se a mistura sob agitação durante 1,0 hora na temperatura de 35 °C a 40 °C. Após esse tempo resfriou-se a mistura até a temperatura ambiente, sob agitação constante e em banho de gelo adicionou-se 0,015 mmol de *p*-toluídina, após 5 minutos iniciou-se a formação da tiouréia, deixou-se a mistura reagir por mais uma hora. Após esse tempo a mistura foi levada para o rota-evaporador para evaporar o solvente, a tiouréia foi ressolubilizada em clorofórmio, e em seguida extraíram-se os sais de potássio em água saturada de cloreto de sódio (3x), adicionou-se sulfato de potássio e filtrou-se a mistura, que por sua vez foi lavada em diclorometano. Foram obtidos 2,934 mg de *N*-benzoil-tiouréia (270 g/mol). Rendimento: 72,42%. PF: 168-170 °C, de acordo com [Cunha, *et al*, 2001].

3.2.2. Preparação do ligante *N,N'*-(2-hidroxietil)-(4-metilfenil) guanidina (BHMg)

O *N,N'*-(2-hidroxietil)-(4-metilfenil)guanidina foi preparado, de acordo com [Cunha, *et al*, 2001] adicionando (275 mg) 1,0 mmol de *N*-benzoil-(4-metilfenil)tiouréia, num balão de 50 mL com 15 mL de acetonitrila, e sob agitação constante adicionou-se 0,08 mL (1,1 mmol de Etanolamina), (271 mg) 1,0 mmol de cloreto de mercúrio, e por último, adicionou-se 0,27 mL (2,0 mmol de trietilamina). A transformação da tiouréia em

BHMG foi acompanhada em cromatografia de camada delgada. O tempo reacional foi de aproximadamente de 6 horas. Após esse tempo a mistura foi filtrada em celite e lavada com diclorometano, que posteriormente foi evaporado o solvente no rota-evaporador, após a evaporação do solvente o ligante foi ressolubilizado em uma quantidade mínima de solvente para ser purificado em coluna cromatográfica

(hexano40% / acetato60%). As observações acerca das posições e intensidades relativas das bandas associadas aos modos vibracionais do ligante encontradas foram, (IV): 3404(m), 3325(m), 3054(vw), 2946(vw), 2866(vw), 1606(vs), 1577(vs), 1513(w), 1446(w), 1356(s), 1209(m), 1062(m), 914(w), 892(w), 754(w), 715(m) e 491(w) cm^{-1} : Rendimento: 70,84% (0,844g), PF 113-117°C.

3.3.3. Preparação do Complexo de cobre (II)

O complexo foi preparado pesando 0,01787 g (1,0 mmol) de cloreto de cobre II dihidratado e dissolvendo em 3 mL de metanol, e pesando 0,06117 g (2,0 mmol) do ligante BHMG e dissolvendo em 5 mL de metanol, o ligante foi transferido para um balão de 25 mL e, sob agitação magnética constante, foi adicionada, lentamente, a solução de cloreto de cobre II. A solução adquiriu uma coloração verde intensa que após 2 horas foi mudando para uma cor castanha escura. Tirou-se a solução da agitação que foi deixada em repouso durante 12 horas quando começaram a formar os cristais roxos. Retiraram-se os cristais por decantação que foi lavado em diclorometano e seco ao ar à temperatura ambiente. Os cristais obtidos foram caracterizados por IV e difração de Raios-X, com um rendimento de 43,21% (21 mg). As observações acerca das posições e intensidades relativas das bandas associadas aos modos vibracionais do complexo de cobre $[\text{Cu}(\text{oib})_2]$ encontradas foram, IV: 3475(m), 3412(m), 3058(vw), 2922(vw), 2858(vw), 1604(vs), 1578(vs), 1507(s), 1461(s), 1410(s), 1372(m), 1256(m), 1186(vw), 1134(w), 1083(vw), 1005(w), 953(w), 754(w), 703(vw) e 477 cm^{-1} :

3.3. Metodologia Computacional

Os cálculos foram realizados no Laboratório de Química Teórica Computacional (LQTC) do Instituto de Química da UFG, sob a supervisão do Prof. Dr. Anselmo Elcana de Oliveira. Em um cluster de computadores, constituído de 05 computadores AMD Athlon XP 2 GHz, 1 GB de memória RAM e 50 GB HD rodando Debian/32 bits e 02 computadores Intel Core 2 Quad CPU Q8400 2.66 GHz 4 GB de memória RAM e 2000 GB de HD e 01 computador Intel Core 2 Quad CPU Q8400 2.66 GHz 4 GB de memória RAM e 4000 GB HD rodando Debian/64 bits. Todos os cálculos de otimização de geometria foram realizados com o programa GAUSSIAN09 [James & AEleen] e com o programa MOPAC2007 [Stewart 2007]. Os parâmetros de energia, comprimento de ligação, ângulo de ligação e interconversão tautomérica foram obtidos utilizando métodos semi-empírico PM6, e *ab initio* Teoria do Funcional de Densidade (DFT), além do funcional híbrido B3LYP. Com os conjuntos de funções bases 6-311G**. As estruturas de equilíbrio calculadas foram caracterizadas por cálculos das frequências vibracionais harmônicas.

Os *inputs* necessários para realização dos cálculos foram realizados com o auxílio do programa computacional Molden 4.7. As visualizações gráficas das geometrias, frequências harmônicas, orbitais de fronteira foram obtidas com o programa MOLDEN 4.7.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Síntese, caracterização e estudo computacional da guanidina bhmg

A metodologia de preparação da guanidina utilizada nesse trabalho segue a descrita na literatura [Cunha, *et al*, 2001]. Inicialmente, preparou-se a tiouréia correspondente, fazendo reagir isotiocianato de potássio com cloreto de benzoíla. O produto formado, isotiocinato de benzoíla, foi colocado para reagir com a amina correspondente esquema 1. A tiouréia preparada nesse trabalho foi a *N*-benzoil-*N'*-(4-metilfenil)-tiouréia e foi caracterizada por comparação do ponto de fusão e Espectroscopia Vibracional (região do infravermelho IV) da mesma tiouréia preparada por Quintino, 2007.

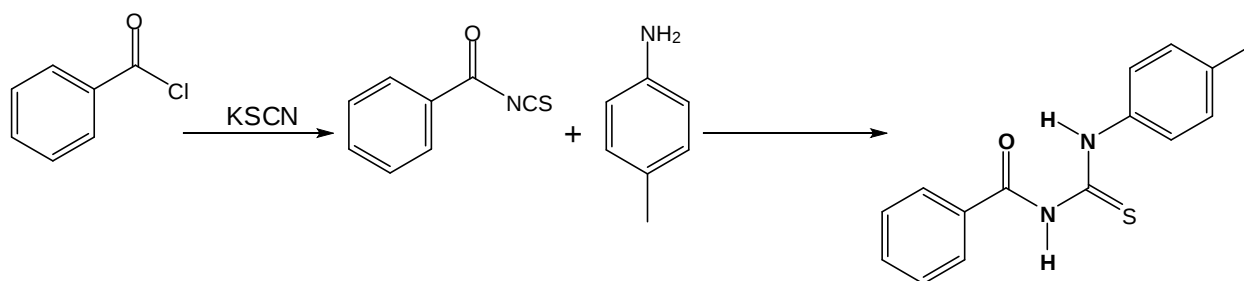


Figura 8. Esquema 1. Síntese da *N*-benzoil-*N'*-(4-metilfenil)-tiouréia

A reação de guanilação entre a *N*-benzoil-*N'*-(4-metilfenil)-tiouréia a etanolamina foi realizada usando-se um reagente estequiométrico, o tiófilo HgCl_2 , que é transformado a HgS no curso da reação (Esquema 2), obtendo-se um bom rendimento (aproximadamente 70%-80%).

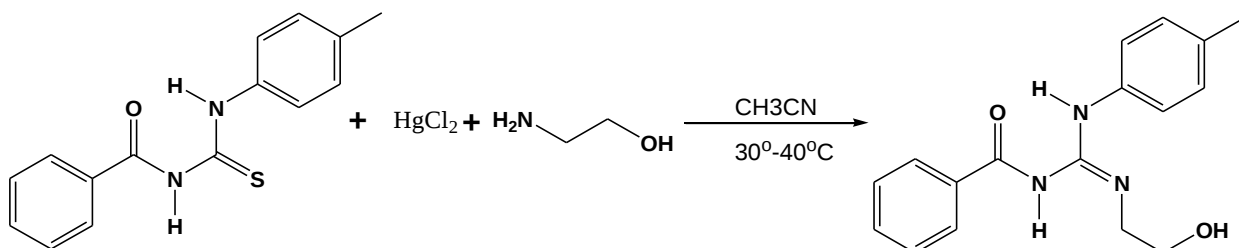


Figura 9. Esquema 2. Síntese da N,N'-(2-hidroxietyl)-(4-metilfenil)-guanidina (BHMg)

A guanidina obtida foi caracterizada por difração de raios-X (método do monocristal), Espectroscopia Vibracional (região do infravermelho IV) e de Ressonância Magnética nuclear de Próton (RMN de ^1H). Cálculos computacionais foram realizados com o objetivo de avaliar a forma tautomérica mais estável em vácuo, e com o efeito do solvente.

A atribuição das bandas do espectro de infravermelho da guanidina Figura 9 é apresentada na tabela 1. Na região de 3600 a 3200 cm^{-1} observa-se uma banda larga onde surgem dois picos, 3405 e 3325 cm^{-1} , provavelmente devido ao estiramento grupo amina $\nu(\text{N}-\text{H})$. Em 3058 e 2929 cm^{-1} são observadas duas bandas de baixa intensidade atribuídas aos estiramentos $\nu(\text{C}-\text{H})$ de grupos alifático e aromáticos, respectivamente. Na região de 1606 a 1577 cm^{-1} são observadas duas bandas bastantes intensas características de estiramentos dos grupos carbonila, $\nu(\text{C}=\text{O})$, e imina, $\nu(\text{C}=\text{N})$. Embora não seja possível atribuí-las com segurança, a ligação $\text{C}2-\text{O}1$ da carbonila possui distância de ligação menor que a ligação $\text{C}(1)-\text{N}(1)$, $\text{C}(1)-\text{N}(2)$ e $\text{C}(1)-\text{N}(3)$ do grupo imina (Tabela 2), que sugere uma constante de força maior e, conseqüentemente, uma frequência vibracional maior, devido o efeito da massa que também maior, uma vez que são diretamente proporcionais. Assim, atribui-se as vibrações $\nu(\text{C}=\text{O})$ e $\nu(\text{C}=\text{N})$ às frequências 1606 e 1577 cm^{-1} , respectivamente.

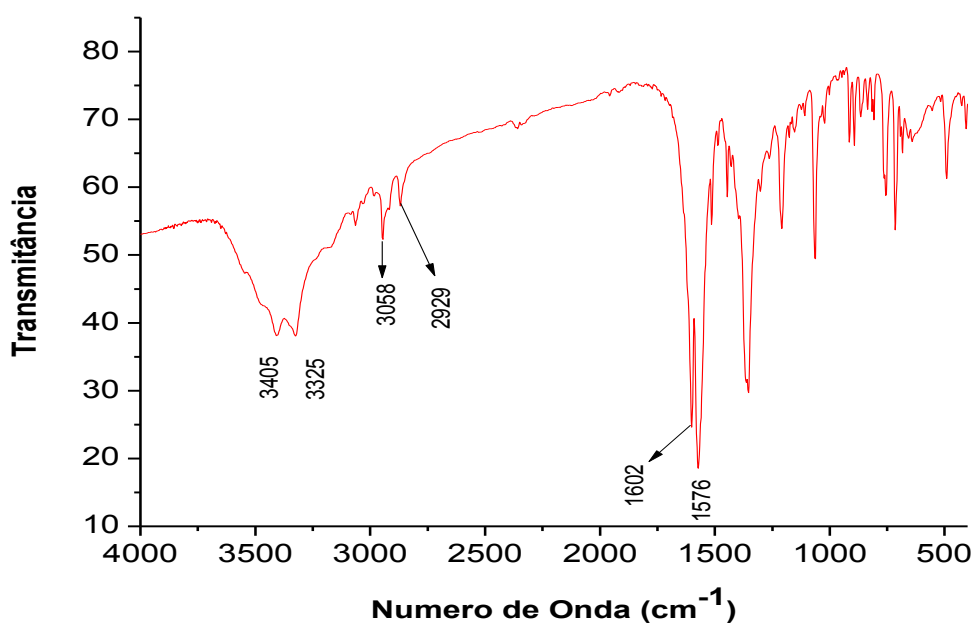


Figura 10. Espectro na região do infravermelho da *N,(N'-2-hidroxietyl)-(4-metilfenil)-guanidina* em disco de KBr.

Tabela 1. Atribuição tentativa das frequências vibracionais dos espectros na região do infravermelho do *N,(N'-2-hidroxietyl)-(4-metilfenil)-guanidina*

BHMG	
ν (cm ⁻¹)	Atribuição
3405(vw)	ν (N—H)
3325(m)	ν (C—H)
3058(vw)	ν (C—H)
2929(vs)	ν (C=N)
1511(vs)	ν (C—N)
1577(vs)	ν (C=N)
1606(vs)	ν (C=O)

(vs) muito forte (w) fraco (vw) muito fraco médio (m)

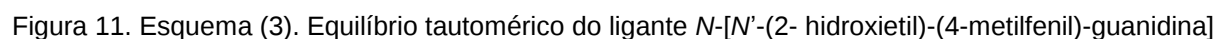
A estrutura cristalina da guanidina foi determinada por difração de raios-X e as principais distâncias interatômicas e ângulos de ligação estão listados na tabela 2. A representação ORTEP da estrutura da molécula com os átomos identificados está representado na figura 10. A estrutura cristalina confirma a presença do núcleo guanidínio e os valores encontrados dos comprimentos da ligação do grupo CN₃ são 1,343, 1,341 e 1,336 Å para C1—N1, C1—N2 e C1—N3, respectivamente. Os valores

intermediários entre o comprimento de uma ligação dupla C=N e uma ligação simples C—N, sugere uma forte conjugação do grupo CN₃. Dados similares são observados na literatura para guanidinas equivalentes (1,28 Å para C=N e 1,38 Å para C—N) [Coles, *et al* 2000]. Os ângulos de ligação N(3)-C(1)-N(2), N(3)-C(1)-N(1) e N(2)-C(1)-N(1) são, respectivamente, 117, 51, 118, 25 e 124, 23°, cujo ângulo médio é exatamente 120°, que sugere uma hibridização sp² do carbono guanidínico numa conjugação do núcleo CN₃ tipo Y.

Um aspecto estrutural interessante que é observado nas guanidinas é a ocorrência de três diferentes formas tautoméricas, conforme representado no esquema 3. No estado sólido o particular arranjo dos anéis e, principalmente, as fortes interações de hidrogênio (tabela 3), favorece a observação de uma única estrutura. A estrutura I é favorecida devido a interação de hidrogênio N(1)-H(1)...O(1) com distância de 1,99 Å. São observada também interações entre o oxigênio carbinólico e hidrogênio ligado ao nitrogênio guanidínico N(3)-H(3)...O(2) com distância de 2,16 Å.

Tabela 2. Comprimento (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados da *N*,(*N*'-2-hidroxietyl)-(4-metilfenil)-guanidina para dados experimentais obtidos do difração de raios-X e computacional pelo método DFT Nível B3LYP/ 6-311G*.

Tautômeros (B3LYP/ 6-311G*)					
	Experimental	I	II	III	Média
Átomos	Comprimento	Comprimento	Comprimento	Comprimento	Comprimento
O(1)-C(2)	1,241	1,233	1,263	1,245	1,247
N(2)-C(2)	1,355	1,358	1,373	1,394	1,375
C(1)-N(1)	1,343	1,274	1,296	1,408	1,326
C(1)-N(2)	1,341	1,415	1,431	1,421	1,422
C(1)-N(3)	1,336	1,355	1,368	1,279	1,334
N(1)-C(11)	1,433	1,409	1,404	1,414	1,409
Átomos	Ângulo [°]				Ângulo Médio
N(3)-C(1)-N(2)	117,510	115,049	119,746	119,746	118,180
N(3)-C(1)-N(1)	118,250	132,632	129,283	129,283	130,399
N(2)-C(1)-N(1)	124,230	112,319	124,230	110,971	115,840
N(2)-C(2)-O(1)	127,860	122,953	123,084	123,043	123,026



D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(1)-H(1)...O(1)	0,86	1,99	2.6344(17)	130,5
N(1)-H(1)...O(1)1	0,86	2,49	3.2215(17)	142,7
N(3)-H(3)...O(2)2	0,86	2,17	2.9083(19)	143,8
O(2)-H(2B)...N(2)3	0,82	2,16	2.9468(19)	16,8

Figura 12. Representação Ortep da *N*,(*N*'-2-hidroxietil)-(4-metilfenil)-guanidina BHMG.

Em solução as guanidinas são espécies químicas que podem existir em equilíbrio tautomérico conforme demonstrado no esquema 3. Com o objetivo de identificar a forma tautomérica predominante em solução, estudos de RMN de ^1H foi utilizado, com a técnica NOE (Efeito Nuclear Overhauser).

Para a guanidina preparada o espectro de RMN de ^1H está apresentado na figura 14. É observado um singleto em 1,9 ppm referente ao grupo metila s,(3H), em 3,1 ppm t(2H) e (J, 6 Hz) e 3,9 ppm t(2H) e (J, 6 Hz) são referentes aos átomos de hidrogênios destacados dos grupos ($-\text{CH}_2\text{NH}$ e $-\text{CH}_2\text{OH}$) respectivamente, esses deslocamentos são referentes ao tautômero III esquema 3. Em 7,20 ppm m(1H) e 7,18 ppm m(1H) e (J, 6 Hz) e em 9 ppm t(1H) e (J, 6 Hz) referente ao singleto, na região de prótons aromáticos destacados no esquema 3. Não é observado acoplamento a longa distância. Entretanto no tautômero II é observado um singleto em 2.29 s(3H), e o acoplamento dos prótons destacados no esquema 4, na região de 3,35 ppm q(2H) e (J, 6 Hz) e 3.6 ppm q(2H) e (J, 6 Hz) acoplados aos átomos de hidrogênios em 6,55 ppm t(1H) e 6,76 ppm t(1H), cujas constantes de acoplamento é de (J, 6 Hz), em 9 ppm t(1H) e (J, 6 Hz). Na figura 14 na região de 3.0 a 4.1 ppm do espectro da guanidina, onde pode ser observado a proporção tautomérica de 25 %, do tautômero III para 75 % para o tautômero II. Esse resultado mostra que o equilíbrio esta deslocado para esquerda no esquema 4.

Tabela 4. Dados espectrais de NOE da guanidina em (CDCl_3)

δ (PPM) Irradiado	Atribuição	Efeito NOE observado
3,35	q(2H)	Ha', Hb'
3.6	q(2H)	Ha, Hb
6,65	t(H)	Hb', Ha'
6.76	t(H)	Hb, Ha
9.0	t(1H)	Hd, Ha

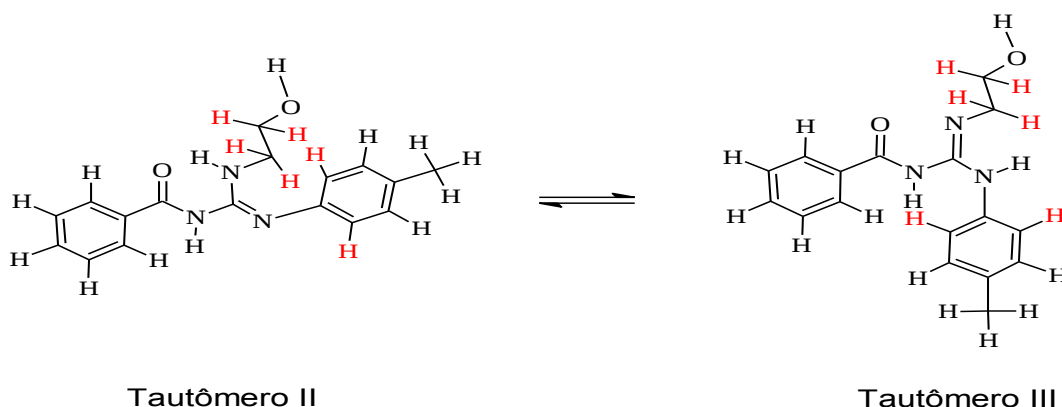
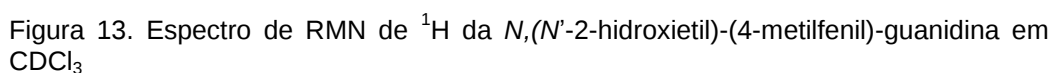


Figura 14. Esquema (4). Hidrogênios explícitos irradiado para o efeito NOE.

A partir dos dados de RMN de ^1H foi realizado uma análise conformacional para os três tautômeros da molécula de guanidina com o método semi-empírico PM6 no programa MOPAC07. As estruturas de menor energia, foram confirmadas como pontos de mínimo por cálculos de frequência vibracional para cada tautômero. Essas geometrias em seguidas foram otimizadas com o método DFT usando B3LYP/6-311G^{**}.

Na tabela 6 estão apresentadas as distâncias de ligações calculadas para os três confôrmeros estudados Figura 11. Os valores encontrados para as distâncias de ligações para o núcleo guanidínico, formado pelos átomos

C(1)—N(1), C(1)—N(2) e C(1)—N(3), são bastantes próximos daqueles obtidos experimentalmente e confirmando o caráter intermediário da ligação simples, e dupla (1,28 Å para C=N e 1,38 Å para C—N) [Coles, *et al* 2000]. Esses valores concordam com dados da literatura [Nguyen, *et al* ,. 2008]. Cálculos de otimização da geometria dos tautômeros foram realizados simulando para os solventes metanol e benzeno que estão apresentados na tabela 5. Observa-se que os valores são bastante próximos em ambos os solventes, obedecendo a ordem de estabilidade: I > II > III.

Tabela 5. Energias dos Tautômeros Otimizados com m Método PM6 com SCRF=PCM em (Kcal/mol).

Tautômeros	Solventes		
	Vácuo	Metanol	Benzeno
I	-29.15	-37.97	-33.54
II	-29.14	-37.11	-33.30
III	-26.87	-34.23	-31.11

A seguir são apresentadas às figuras otimizadas dos três tautômeros. O tautômero mais estável é o I seguido do tautômero II, sendo que um dos fatores que podem esta associada a essa estabilidade pode ser a ligação de hidrogênio entre os átomos de oxigênio 13 e o hidrogênio 41 de ambos, além do sistema conjugado entre os átomos O13, C12, N14 e C15, que só aparece no tautômero I, como pode ser verificado na figura 11. Na figura 12 parece a estrutura otimizada do tautômero II e na figura 13 o tautômero III.

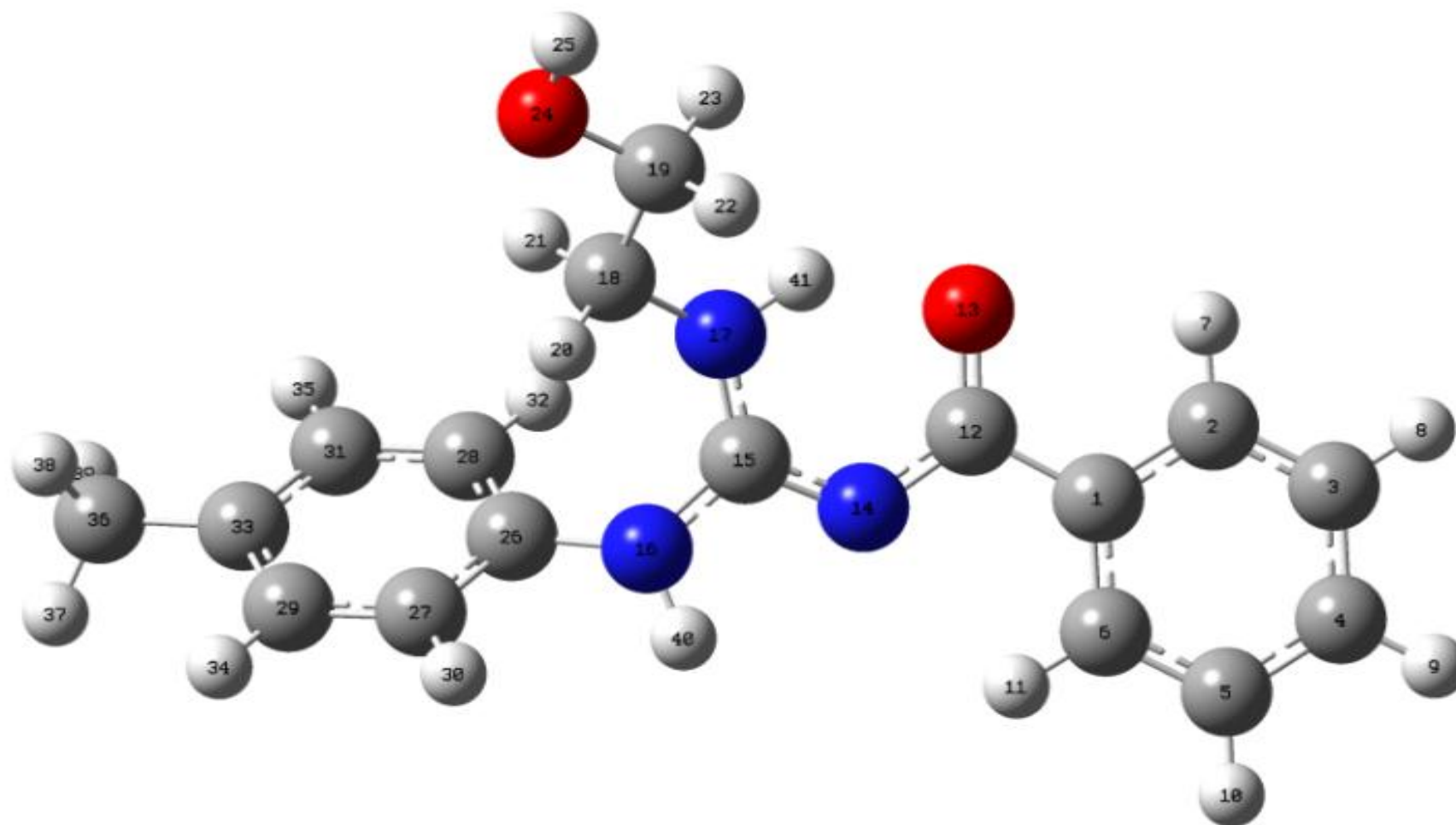


Figura 15. Tautômero I otimizado com o método PM6. Os átomos de hidrogênios em branco, nitrogênio em azul, oxigênio em vermelho e carbono em cinza.

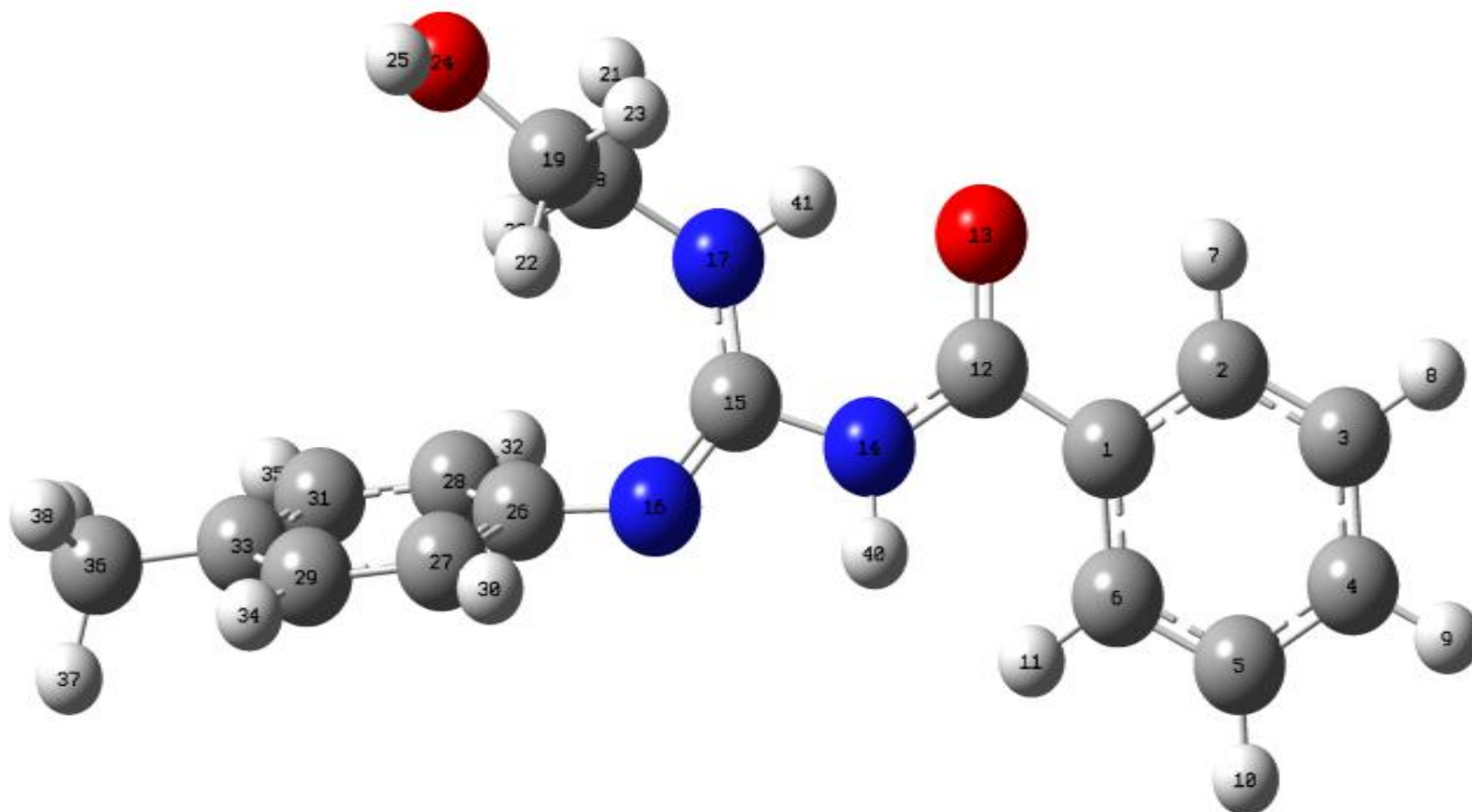


Figura 16. Tautômero II otimizado com o método PM6. Os átomos de hidrogênios em branco, nitrogênio em azul, oxigênio em vermelho e carbono em cinza.

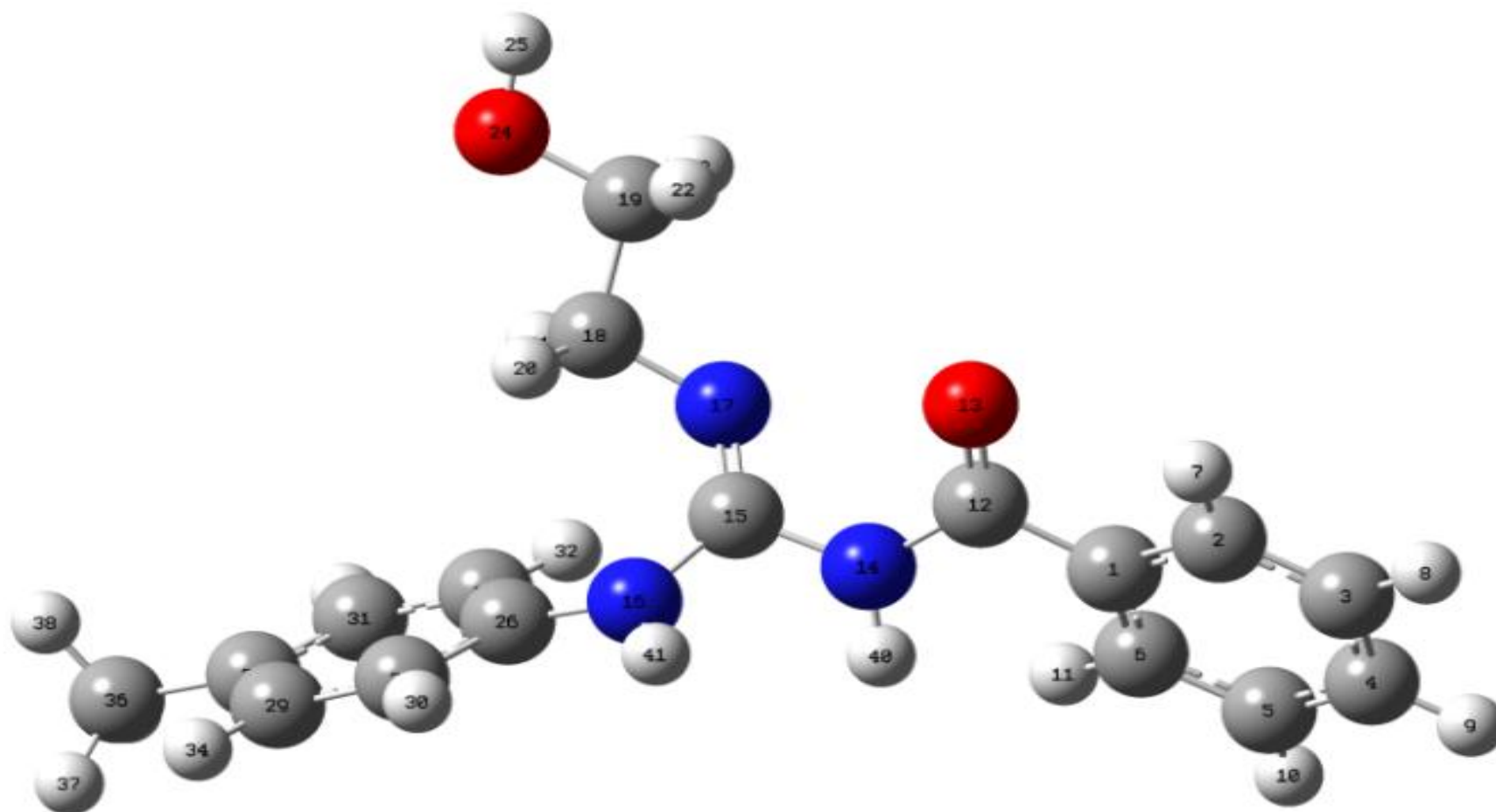


Figura 17. Tautômero III otimizado com o método PM6. Os átomos de hidrogênios em branco, nitrogênio em azul, oxigênio em vermelho e carbono em cinza

4.2. Síntese, caracterização e estudo computacional da reação de formação do [Cu(oib)₂]

Ao reagir CuCl₂.2H₂O com a guanidina BHMg foram obtidos, após vários dias, cristais apropriados para difração de raios-X. A estrutura cristalina obtida figura 15 distingue-se, na parte orgânica da guanidina original, BHMg. Investigando mais detalhadamente observa-se que houve a perda de um grupo *p*-toluil com ataque ao carbono do fragmento CN₃ da guanidina. Esse fato inusitado, após a caracterização do complexo de cobre II foram realizados estudo por método computacional do caminho dessa reação.

4.2.1. Caracterização do [Cu(oib)₂]

O complexo [Cu(oib)₂] foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho e por difração de raios-X de monocristal. Na figura 14 pode ser observado o espectro de infravermelho do complexo [Cu(oib)₂]. Na tabela 6, são apresentadas as atribuições das bandas de absorção do espectro de infravermelho do complexo [Cu(oib)₂] figura 14.

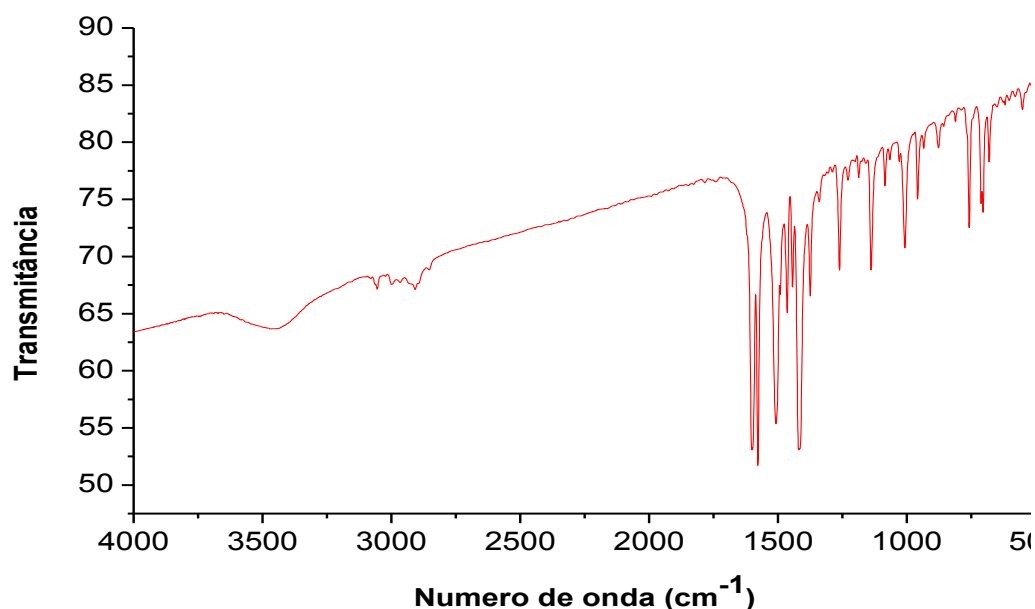


Figura 18. Espectro de IV do complexo bis-[N-1,3-oxazolidin-2-(ilideno)-benzamida] de cobre(II) [Cu(oib)₂] em disco de KBr.

Na região de 3054 e 2967 cm^{-1} são observadas bandas atribuídas aos estiramentos $\nu(\text{C—H})$ de grupos aromáticos, e em 2925 a 2843 são observadas bandas de estiramentos de grupos alifáticos. Em 1605, 1577 e 1511 cm^{-1} são observadas bandas bastante intensas, provavelmente devido a estiramentos dos grupos carbonila, imina e ligação C-N, presente na estrutura da molécula. Em virtude da forte mistura que essas vibrações geralmente podem sofrer a atribuição rigorosa fica bastante difícil. Dados da literatura [Bailey e Pace, 2001] sugerem, respectivamente, a seguinte atribuição $\nu(\text{C—O})$, $\nu(\text{C=N})$ e $\nu(\text{C—N})$.

Tabela 6. Atribuição tentativa das frequências vibracionais dos espectros na região do infravermelho do *N*,(*N'*-2-hidroxietil)-(4-metilfenil)-guanidina BHMg e do complexo bis-[*N*-1,3-oxazolidin-2-(ilideno)-benzamida] de cobre(II), $[\text{Cu}(\text{oib})_2]$.

BHMg		$[\text{Cu}(\text{oib})_2]$	
$\nu(\text{cm}^{-1})$	Atribuição	$\nu(\text{cm}^{-1})$	Atribuição
3325(m)	$\nu(\text{N—H})$	3054(vw)	$\nu(\text{C—H})$ aromático
3405(vw)	$\nu(\text{C—H})$	2967(vw)	$\nu(\text{C—H})$ aromático
3058(vw)	$\nu(\text{C—H})$	2925(vw)	$\nu(\text{C—H})$ alifático
2929(vs)	$\nu(\text{C=N})$	2843(vw)	$\nu(\text{C—H})$ alifático
1511(vs)	$\nu(\text{C—N})$	1605(vs)	$\nu(\text{C=O})$
1577(vs)	$\nu(\text{C=N})$	1577(vs)	$\nu(\text{C=N})$
1606(vs)	$\nu(\text{C=O})$	1511(s)	$\nu(\text{C—N})$

(vs) muito forte, (w) fraco, (vw) muito fraco, médio (m).

Da estrutura cristalográfica do complexo $[\text{Cu}(\text{oib})_2]$. Os dados selecionados estão apresentados na tabela 7 juntamente com dos cálculos B3LYP/6-311G^{**}. A representação ORTEP consta da figura 15. E os dados estruturais completos são apresentados no apêndice A1.

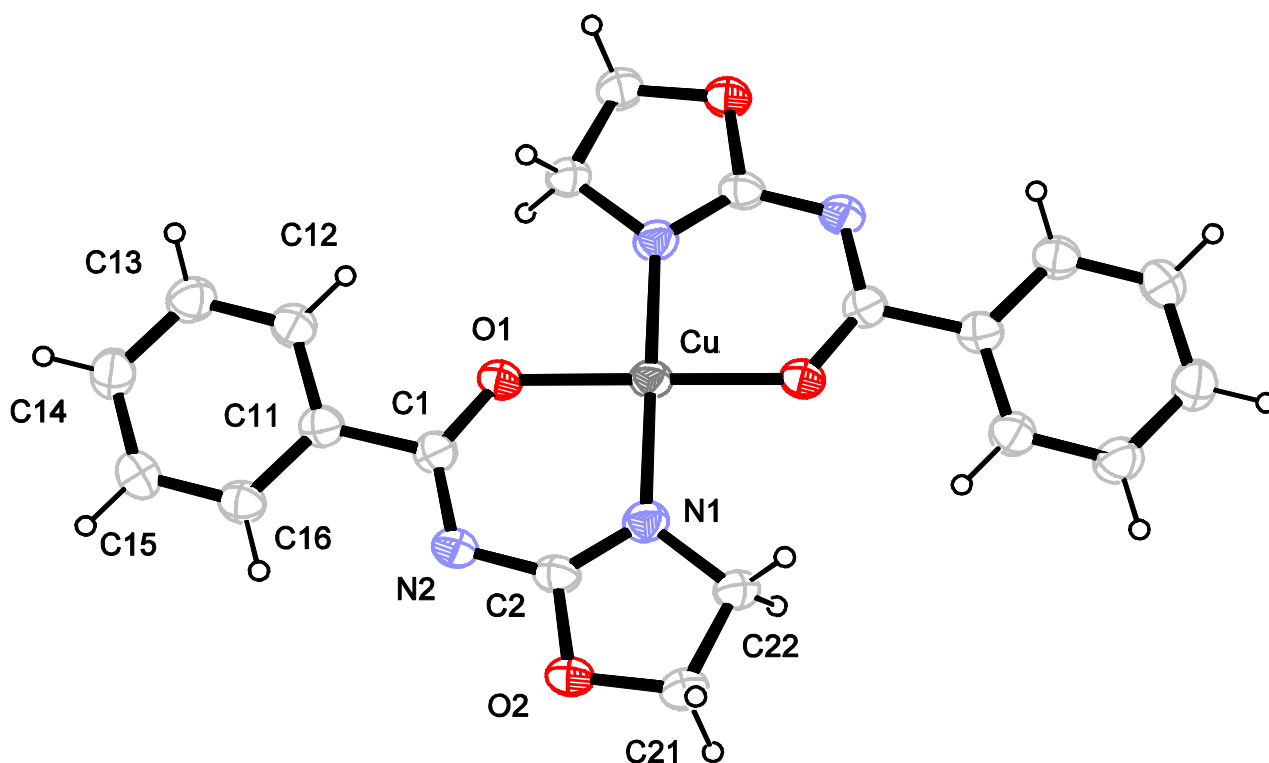


Figura 19. Representação Ortep da molécula do complexo Bis-[N-1,3-oxazolidin-2-(ilideno)-benzamida] cobre(II)

O complexo se apresenta no sistema monoclinico e no grupo espacial P21/n. A coordenação ocorre com duas moléculas do ligante, com os átomos de oxigênio da carbonila e com os nitrogênios do grupo oxazolidínico formado, numa configuração *trans* para o cromóforo [CuN₂O₂] com centro de inversão no átomo de Cu(II). Os comprimentos de ligação Cu(1)-O(1) e Cu(1)-N(1), são respectivamente, 1,928 e 1,923 Å) e são comparáveis a sistemas análogos [Beyer, *et al.*, 1999; Schröder, *et al.*, 2003].

Os comprimentos de ligação listados na tabela 4, do complexo podem ser comparados com sistemas análogos, nos átomos C(1)-O(1), C(1)-N(2), C(2)-N(1) C(22)-N(2) e estão de acordo com valores encontrados por [Neuba, *et al.*, 2007]. Como pode ser observado na figura 15, os átomos O(1)-C(1)-N(2)-C(2)-N(1) possui uma estrutura planar, e a ligação C(1)—O(1) possui comprimento de 1,273 Å com um alto caráter de ligação dupla(C1=O1), como o esperado para uma ligação dupla C1=O1 [Coles, *et al* 2000]. Pela pequena distância de ligação encontrada, para os átomos O1-C1-N2-C2-N1 podemos sugerir que os anéis de seis e de cinco membros estão no mesmo plano, as distâncias de ligação estão em conformidade com

[Nguyen, *et al* ,. 2008]. A pequena distância de ligação encontrada para os átomos C(1)-N(2) e C(2)-N(1) de 1,309 e 1,324 Å respectivamente, como previsto por [Pawlis, *et al*, 2009] possui um caráter intermediário entre uma ligação dupla (C1=N2, 1,28 Å) e uma ligação simples (C1—N2 1,338 Å) [Rowley, *et al*, 2003].

Tabela 7. Comprimento (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados do complexo [Cu(oib)₂] dados experimentais obtidos por difração de raios-X e computacional pelo método DFT Nível B3LYP/ 6-311G**.

	Experimental	Calculado (DFT Nível B3LYP/6-311G*.)
Átomos	Comprimento	Comprimento
Cu(1)-O(1)	1,928	1,937
Cu(1)-O(1)	1,928	1,936
Cu(1)-N(1)	1,923	1,844
Cu(1)-N(1)	1,923	1,843
C(1)-O(1)	1,273	1,274
C(1)-N(2)	1,324	1,365
C(2)-N(1)	1,338	1,349
C(22)-N(2)	1,464	1,488
C(2)-O(2)	1,359	1,384
C(21)-O(2)	1,451	1,478
Átomos	Ângulo [°]	Ângulo [°]
N((1)-Cu(1)-O(1)	89,57	91,85
C((1)-O(1)-Cu(1)	127,90	129,41
C(2)-N(1)-Cu(1)	123,44	123,29
O(1)-C(1)-N(2)	128,68	124,26
N(2)-C(2)-N(1)	132,04	130,77
O(2)-C(2)-N(2)	113,98	115,18

4.2.2 Cálculos Computacionais para o $[\text{Cu}(\text{oib})_2]$

A análise da estrutura cristalográfica do complexo $[\text{Cu}(\text{oib})_2]$ sugere hi que a coordenação da guanidina ao íon metálico $\text{Cu}(\text{II})$ tenha promovido uma reação intramolecular no ligante com o ataque ao carbono do fragmento CN_3 num passo concertado, conforme a figura 16.

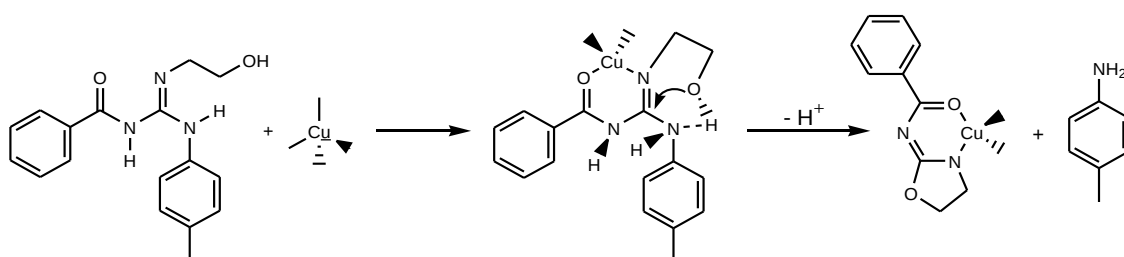


Figura 20. Mecanismo proposto para a formação do $[\text{Cu}(\text{oib})_2]$.

A hipótese é suportada na química de coordenação do íon cobre(II) e o tipo de coordenação observados em sistemas análogos, além dos cálculos computacionais. A química de coordenação do íon Cu^{2+} é bastante conhecida [Winter, 1994], [Shriver 2010] e [Atkins, *et al*, 2010]. O Cu^{2+} é um ácido de Lewis intermediário e tem preferência de ligação com bases intermediárias como nitrogênio, bases de Schiff, piridinas ou mesmo oxigênio. Possui uma variedade de número de coordenação ($\text{NC} = 4, 5$ e 6) e de geometria de coordenação. A geometria de coordenação quadrangular planar ($\text{NC} = 4$) é a mais frequente, principalmente, devido ao efeito Jahn-Teller. A geometria de coordenação octaédrica ($\text{NC} = 6$) é observada essencialmente para ligantes hexadentados.

A coordenação planar de íons Cu^{2+} ao ligante N-benzoyl-N'-cicloexil-N''-(4-metilfenil)-guanidina tem sido observada em trabalhos anteriores do grupo [Quintino, M.P. 2006] (figura 17), numa configuração *trans* para o cromóforo $[\text{CuN}_2\text{O}_2]$ com centro de inversão no átomo de $\text{Cu}(\text{II})$. Assim, essa configuração e o modo de coordenação foram usados como ponto de partida para o estudo teórico do caminho reação.

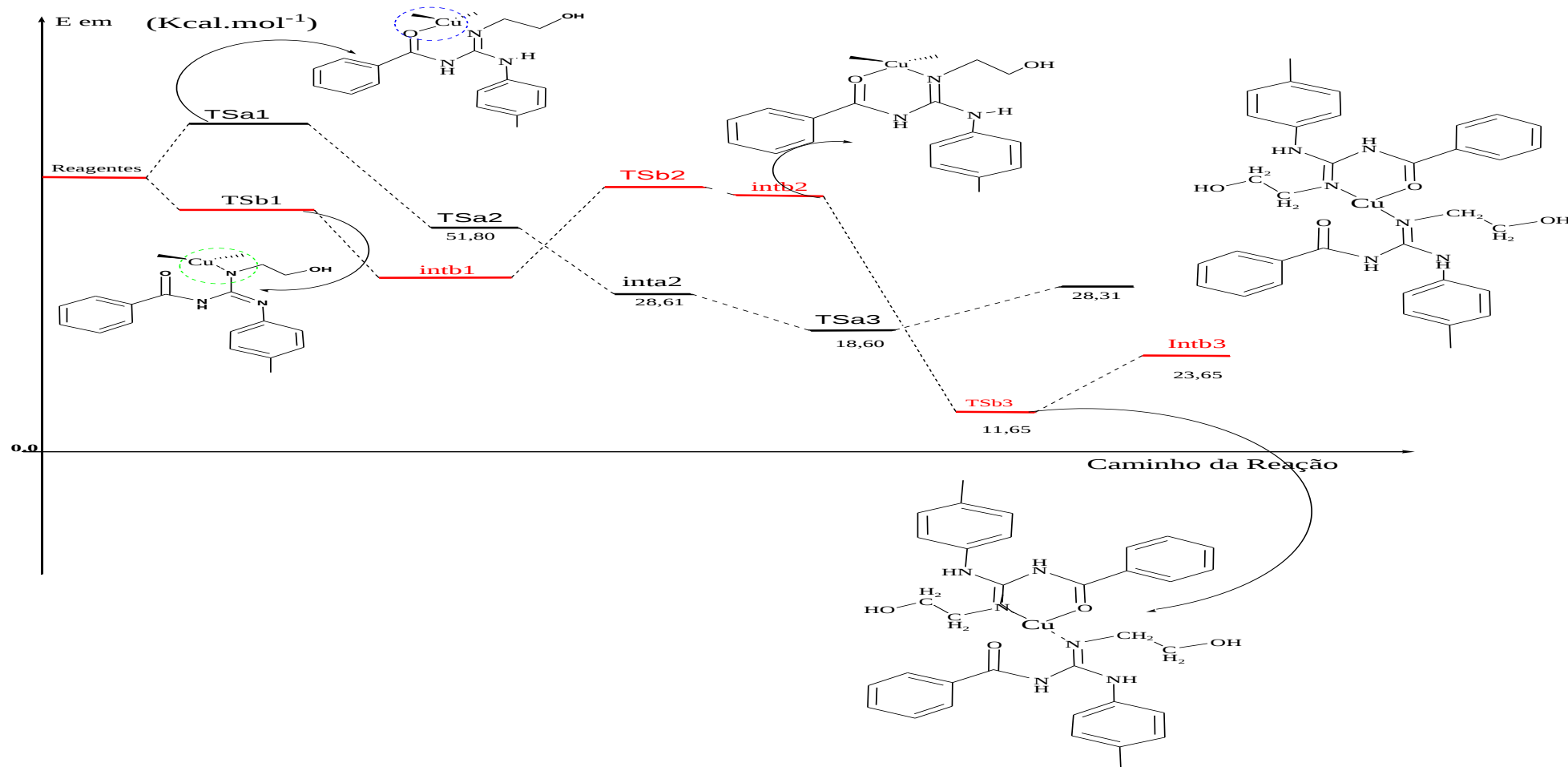


Figura 22. Diagrama das Barreiras de energia dos estados de transição TS1 ao int3 para formação do complexo. Ambos os caminhos é referente ao tautômero III.

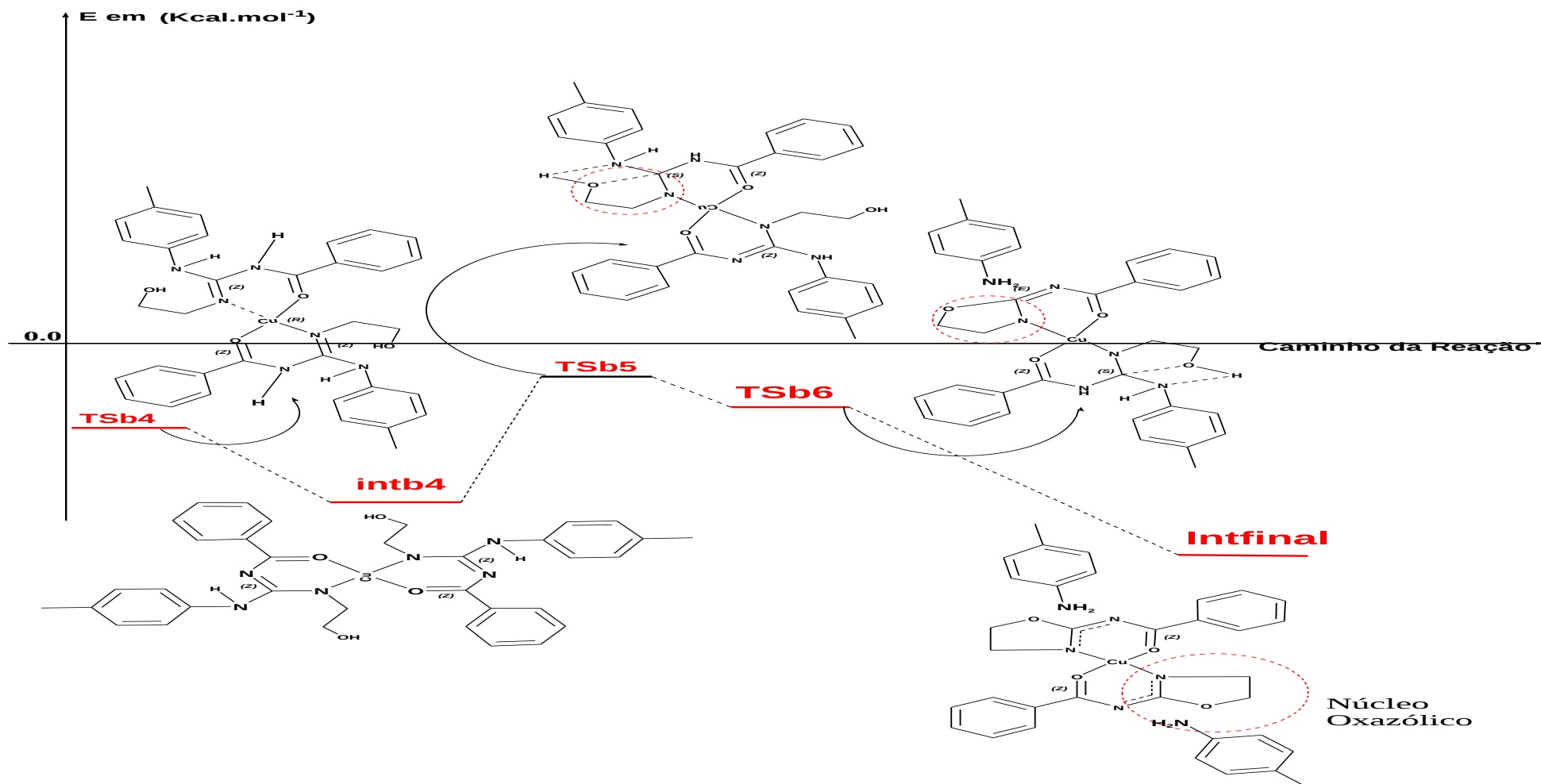


Figura 23. Diagrama de energia dos estados de transição TS4 ao TS6 para formação do complexo.

Como mostrado na tabela 8 os dados de energia para o estado de transição do TSa1 para o caminho *a*, é uma etapa que ocorre com absorção de energia. Por outro lado pelo caminho *b* ocorre liberação de energia. Analisando a superfície de energia potencial figura 18, os reagentes estão num primeiro momento descendo uma superfície de energia potencial para o caminho *b* até a formação do intermediário quatro (Int4), depois desse ponto os adutos formados começam então subir uma superfície de energia potencial até o TSb5, onde ocorre a formação do primeiro núcleo oxazólico como mostrado em destaque na figura 25.

A partir do Int4, onde ambos os caminhos apresentam a mesma energia, não é possível identificar qual rota é favorecida, pois nesse ponto as estruturas moleculares dos aduto são a mesma.

A partir desse ponto há um aumento de energia do sistema, até a formação do primeiro núcleo oxazólico TSb5, como pode ser observado na figura 19, nos átomos C(25), O(29), quando então há a migração do próton H(72) ligado ao oxigênio 29 para o nitrogênio 30 num passo concertado.

A justificativa para formação do núcleo oxazólico nessa etapa, não estão bem claras, mais acreditamos que é devido à carga positiva que se desenvolve no carbono guanidínico de número 25, e na carga negativa que se desenvolve no oxigênio de número 29. A transferência do próton H(73) para o nitrogênio N(30) também é justificada pela diferença de carga, como pode ser observado na tabela 10. A barreira de energia para o TS5 é de 36,71 Kcal/mol e a frequência imaginária que confirma ser o estado de transição é de $-1.167,4 \text{ cm}^{-1}$. Do mesmo modo é observado a formação do segundo núcleo oxazólico que é o TS6, nos conjuntos de átomos C(8), O(45), N(7) e H(72) como pode ser observado no apêndice 2 figura A.2.1. TS6. A barreira de energia do TS6 é de 1,9 Kcal/mol e a frequência imaginária que confirma ser o estado de transição é de $-1.168,9 \text{ cm}^{-1}$. Nesse ponto o carbono 8 apresenta uma carga positiva elevada, e o oxigênio 45 uma carga negativa elevada, facilitando assim a aproximação do átomo 8 e 45 para formação do núcleo oxazólico, e a transferência do próton 72 ao átomo de nitrogênio de número 7, como pode ser observado na figura 25,

Tabela 8. Cargas de Mulliken dos átomos importantes para formação do TS5.

Átomos	Número	Cargas em (Coulomb)
C	25	0.57
O	29	-0.56
N	30	-0.46
H	73	0.32

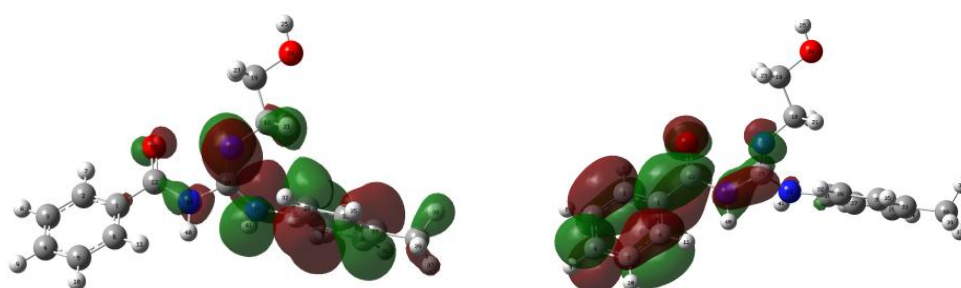
Tabela 9. Cargas de Mulliken dos átomos importantes para formação do TS6.

Átomos	Número	Cargas em (Coulomb)
C	8	0.68
O	45	-0.41
N	7	-0.70
H	72	0.37

Com esses dados acreditamos que num passo concertado é liberado duas moléculas de *p*-toluídina, como mostrado no apêndice A2 figura A2.5 intfinal. O mecanismo detalhado para simulação com o tautômero III via coordenação com o átomo de nitrogênio esta representado na figura 20.

Acreditamos que o caminho *b* seja favorecido em detrimento do caminho *a* para a formação do complexo figura 15, devido a barreira de energia e o orbital homo do ligante sobre o átomo de nitrogênio imínico caminho *b* ser maior, como pode ser observado na figura 19 qualitativamente.

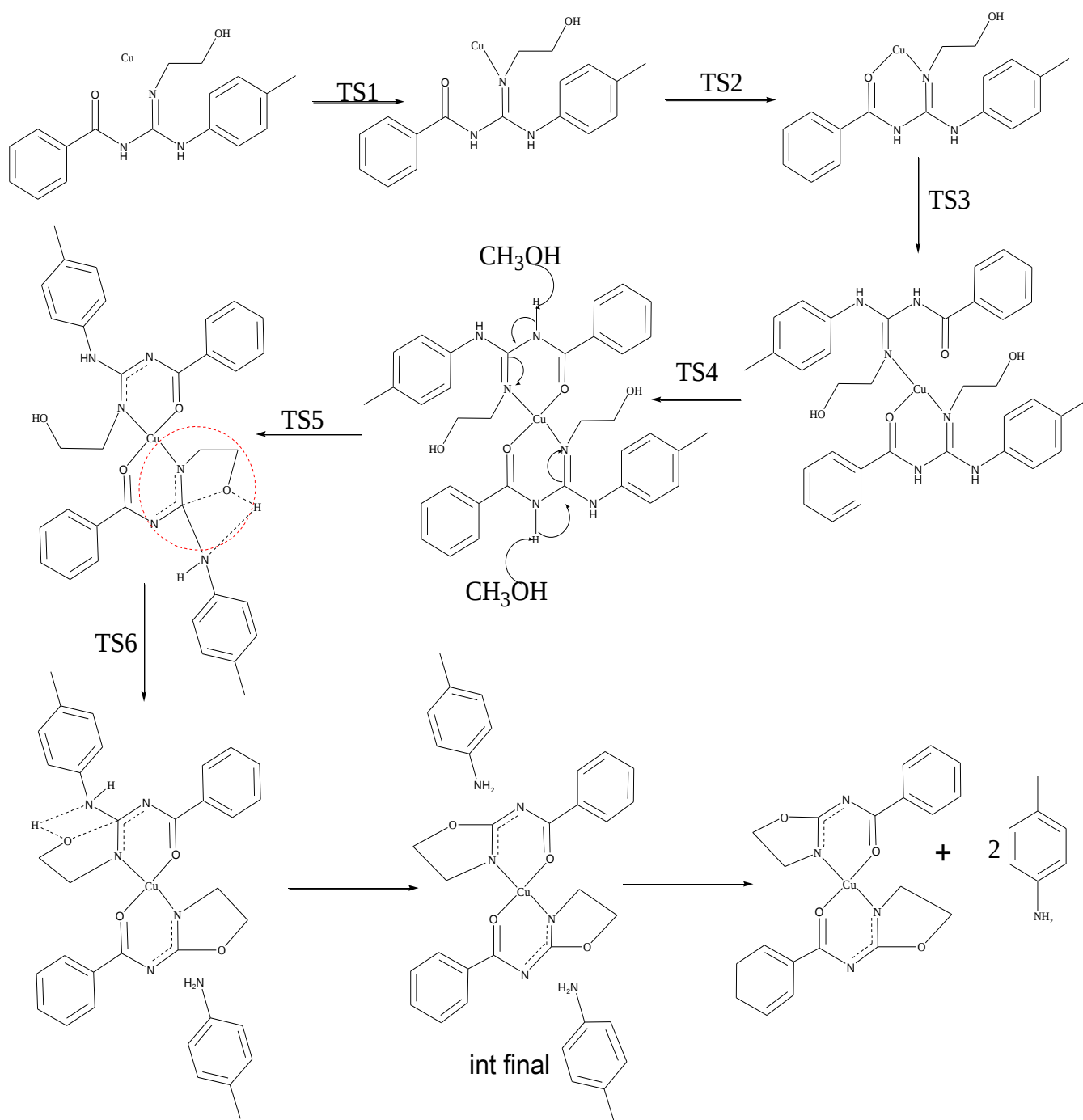
O uso de ferramentas computacionais para descrever caminho de reação vem sendo utilizado por muitos pesquisadores, um bom exemplo é o caminho da reação de Investigação do mecanismo de catálise ROMP do norborneno, modelado computacionalmente por Silva e colaboradores em, 2010 usando o método DFT. No presente trabalho foi feita uma proposta mecanística de formação do complexo figura 15, baseada nos cálculos computacionais pelo método PM6, como pode ser observado na figura 20.



Tautômero III Homo

Tautômero III Lumo

Figura 24. Orbitais Homo e Lumo do tautômero III



Meio Reacional: Metanol

Recristalização por Difusão

int : Intermediário

Região destacada em vermelho Formação do Núcleo Oxazólico

Figura 25. Proposta Mecanística de formação do complexo Bis-[N-1,3-Oxazolidin-2-(ilideno)-Benzamida] Cobre (II) caminho a.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo conformacional e estrutural do ligante, foi muito importante para a conclusão desse trabalho, mesmo não sendo possível afirmar com clareza qual é o tautômero de menor energia, devido a pequena diferença entre os mesmos. Mesmo assim foi esclarecedor de como o ligante se coordena ao íon metálico. O cálculo de energia dos estados de transição nos levou a concluir que tanto o tautômero I, II e III podem formar o complexo Bis-[*N*-1,3-oxazolidin-2-(ilideno)-benzamida]cobre(II), pelo fato da interconversão entre os mesmos. Pela análise das barreiras energéticas concluímos também que o ataque do ligante ao centro metálico ocorre pelo nitrogênio imínico tal como o descrito na literatura [Pilli, *et al*, 2003]. De alguma forma podemos sugerir que na coordenação do ligante com o íon metálico o tautômero III tenha preferência, pelo fato de o nitrogênio imínico esta menos impedido. Enquanto que pelo tautômero I e II temos um pequeno impedimento, por conta de um átomo de hidrogênio esta diretamente ligado ao nitrogênio no qual ocorre a coordenação. A modelagem molecular do caminho da reação nos ajudou a fazer uma proposta mecanística para formação do complexo figura 15. O estudo do caminho da reação tem avançado com novos programas computacionais, dentre os utilizados nessa dissertação foram os MOPAC2009, GAUSSIAN09, MOLDEN4.7, AVOGADRO E GAUSSVIEW03.

6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- ABIODUN, O. Eseola a,b, Wen Li, Olalere G. Adeyemi, Nelson O. Obi-Egbedi Joseph A.O. Woods b., Hemilability of 2-(1H-imidazol-2-yl)pyridine and 2-(oxazol-2-yl)pyridine ligands: Imidazole and oxazole ring Lewis basicity, Ni(II)/Pd(II) complex structures and spectra. *Polyhedron* 29 (2010) 1891–1901.
- ADAM, M. Gilbert, Matthew Kirisits, Patrick Toy, David S. Nunn, Amadeo Failli, Elizabeth G. Dushin, Elena Novikova, Peter J. Petersen, Diane Joseph-McCarthy, Iain McFadyend and Christian C. Fritze. Anthranilate 4H-oxazol-5-ones: novel small molecule antibacterial acyl carrier protein synthase (AcpS) inhibitors. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* 14 (2004) 37–41
- ALMEIDA, L. B., RAMOS, M. J., VERSIANI, O., SOUSA, M., SOTO, T. A. C., MERCÊ, R. L. A., MANGRICH, S. A., FELCMAN, J., An integrated experimental and theoretical investigation of the vibrational modes and molecular structure of a new Cu(II)–phosphocreatine complex. *Polyhedron* 27 (2008) 3662–3668.
- AMBELANG, J. C., JOHNSON, T. B., On the Ammonolysis of Benzoylisocyanidichloride, *J. AM. SOC.* Vol 61. No. 3, p, 639, 1939.
- ASTNER, J. C., complexes toward Reaction behavior of iron and copper complexes towards dioxygen, Justus-Liebig-Universitat Giessen, Institut for anorganische und analytische chemie, Inaugural-Dissertation, 124, 2006.
- B. GARCÍA *et al.*, Interaction of the DNA bases and their mononucleotides with pyridine-2-carbaldehyde thiosemicarbazonecopper(II) complexes. Structure of the cytosine derivative. *J. Inorg. Chem.* (2008), doi 10.1016/j.jinorgbio.2008.06.013.
- BAILEY, L., PACE, S., The coordination chemistry of guanidines and guanidates, *Chemistry Reviews*, V. 214, p. 91, 2001.
- BINOY, J., JAMES, C., JOE, H. I., JAYAKUMAR, S. V., Vibrational analysis and Y-aromaticity in bis (N,N0-diphenylguanidinium) oxalate crystal: A DFT study. *Journal of Molecular Structure* 784 (2006) 32–46
- CAMARGO, L. T. F., M., NAPOLITANO, H. B., CAMARGO, A. J. Estudos Teóricos da Relação Estrutura atividade da Indolo [2,1b] Quinazolina e seus Derivados Análogos Contra o Cancer de Ovário. *Revista Processo Químico* Junho 2009.
- CHAUDHURI, P. U., POWELL, R. D., HOUSER, P. R., New examples of μ - η^2 : η^2 -disulfido dicopper(II,II) complexes with bis(tetramethylguanidine) ligands. *Inorganic Chemistry Acta* 362 (2009) 2371–2378
- CHU, L. F., and YAYALAYAN, A. V., Post-Schiff Base Chemistry of the Maillard Reaction Mechanism of Imine Isomerization. *N.Y. Acad. Sci.* 1126: 30-37 (2008).

- COLES, M. P., 2005. Application of neutral amidines and guanidines in coordination chemistry. *Dalton Trans*, 2006 985- 1001.
- COSTA, P., PILLI, R., PINHEIRO, S., VASCONCELLOS., Substâncias Carboniladas e Derivados, Série Química Orgânica. Editora Bookman 2003.
- CUNHA, S. Métodos Simples de Formação de Monocristal de Substância Orgânica para Estudo Estrutural por Difração de Raios X. *Qimi.Nova*, vol.31, No. 4, 906-909, 2008.
- CUNHA, S., COSTA, M. D., NAPOLOITANO, H. B., LARIUCCI C., VENCATO, I., Study of N-benzoyl-activation in the HgCl₂-promoted guanylation reaction of thioureas. Synthesis and structural analysis of N-benzoyl-guanidines, *Tetrahedron*, V. 57, p. 1671, 2001.
- CUNHA, S., LIMA, R. B., SOUSA, R. A., Bismuth nitrate pentahydrate: a new and environmentally benign reagent for guanidylation of N-benzoylthioureas†. *Tetrahedron Letters* 43 (2002) 49–52
- CUNHA, S., RODRIGUES JR, T. M., SILVA. C. C., NAPOLOITANO, H. B., LARIUCCI C., VENCATO, I., The first synthesis of pyridinium N-benzoylguanidines by bismuth- and mercury-promoted guanylation of N-iminopyridiniumylide with thioureas, *Tetrahedron*, V. 61, p. 10530-10540, 2005.
- CUNHA, S., SILVA, L. T., One-pot and catalyst-free synthesis of hiosemicarbazones via multicomponent coupling reactions. *Tetrahedron Letters* 50 (2009) 2090–2093.
- DAFU, Wei, Qiangxiang Ma, Yong Guan a, Fuzeng Hu, Anna Zheng, Xi Zhang, ZhengTeng, Hua Jiang.. Structural characterization and antibacterial activity of oligoguanidine (polyhexamethylene guanidine hydrochloride). *Materials Science and Engineering C* 29 (2009) 1776–1780.
- FANG, R., SU, C. Y., ZHAO, C., PHILLIPS, D. L., DFT Study on the Mechanism and Regioselectivity of Gold(I)-Catalyzed Synthesis of Highly Substituted Furans Based on 1-(1-Alkynyl)cyclopropyl Ketones with Nucleophiles *Organometallics* 2009, 28, 741–748.
- FORESMAN, J. B.; FRISCH, A.E.; Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods: A Guide to Using Gaussian second edition August 1996.
- FUENO, T., Transition State. A Theoretical Approach. Editora Kodansha Tokio 1999.
- FUKUI, K. Role of Frontier Orbitals in Chemical Reactions. 19 November 1982, Volume 218, Number 4574.
- LEHNINGER, A. L. ; NELSON, K. Y.; Princípios de Bioquímica 4^a Edição 2007.
- LI, G., CUI, Q., Direct determination of reaction paths and stationary points on potential of mean force surfaces. *Journal of Molecular Graphics and Modelling* 24 (2005) 82–93
- MAIJA, Dambrova, Liga Zvejniece, Elina Skapare, Reinis Vilskersts, Baiba Svalbe, Larisa Baumane, Ruta Muceniece, Edgars Liepinsh. The anti-inflammatory and antinociceptive effects of NF-κB inhibitory guanidine derivative ME10092. *International Immunopharmacology* 10 (2010) 455–460
- MIRICA, L. M., OTTENWAELDER, X., STACK, T.D., Structure and spectroscopy of copper-dioxigen complexes; *Chemical Review*,

- 2004,104(2),1013. ONG, T. G., YAP, G. P. A., RICHESON, D. Catalytic Construction and Reconstruction of Guanidines: Ti-Mediated Guanylation of Amines and Transamination of Guanidines Published on Web 06/12/2003.
- PAWLIS, S. H., SESHADRI, T., FLÖRKE, U., HENKEL, G., Reactivity of 2,2-Bis(2N-(1,1,3,3-tetramethyl-guanidino))diphenylene-amine with Cu and [Cu(MeCN)₄][PF₆]: Benzimidazole Formation vs Cu Oxidation. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2009, 635, 1209-1214.
- QUINTINO, P. M., Síntese, Caracterização e Estudo da Reatividade de Complexos de Cobre(II) com N-benzoil-Guanidinas (Dissertação de Mestrado) apresentada no Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás em 2007.
- RAJESH, H. Bahekar, Mukul R. Jain,* Ashish Goel, Dipam N. Patel, VIJAY, M. Prajapati, Arun A. Gupta, Pradip A. Jadav and Pankaj R. Patel. Design, synthesis, and biological evaluation of substituted-N-(thieno[2,3-b]pyridin-3-yl)-guanidines, N-(1H-pyrrolo[2,3-b]pyridin-3-yl)-guanidines, and N-(1H-indol-3-yl)-guanidines. *Bioorganic & Medicinal Chemistry* 15 (2007) 3248–3265
- RASO, A. G., FIOL, J. J., BADENAS, F., MUNÓZ, F. Bioinorganic chemistry of copper(II) complexes of N-salicylidene-amino acidato: associative versus dissociative mechanism in the formation of copper ternary complexes with 2-aminopyridine (or pyrimidine). *Ana. Inorg. Chim. Acta* 5, 592-598, 2001.
- ROWLEY, N. C., ONG, T. IOW-GAN., PRIEM, J., RICHESON, S. D., WOO, K. T., Analysis of the Critical Step in Catalytic Carbodiimide Transformation: Proton Transfer From Amines, Phosphines, and Alkynes to Guanidines, Phosphoguanidines, and Propiolamidines with Li and Al Catalysts. *Inorganic Chemistry*, Vol. 47, No. 24, 2008, 12024-12031.
- ROWLEY, N. C., ONG, T. IOW-GAN., PRIEM, J., WOO, K. T., RICHESON, S. D., Amidolithium and Amidoaluminum Catalyzed Synthesis of Substituted Guanidines: An Interplay of DFT Modeling and Experimental. *Inorganic Chemistry*, Vol. 47, No. 20, 2008, 9660-9668.
- SABINO, J.R.; Cunha, S.; Souza, A.R. and Quintino, M.P. Catena-Poly[[[1-benzoyl-2-(2-hydroxyethyl)-3-(2-pyridyl)-guanidine]chloridocopper(II)]chloride 0.61-hydrate] *Acta Cryst.* (2008). C64, m94–m96
- SHORT, J. H., BIERMACHER, U., DUNNIGAN, D. A., LETH, T. D., Sympathetic Nervous System Blocking Agents. Derivatives of Guanidine and Related Compounds 1. *Journal of Medicinal Chemistry* **19** **6** (3), 275-283.
- SHRIVER, D. F., ATKINS, P. W., OVERTON, T. L., ROURKE, P. J., WELLER, T. M., ARMSTRONG, A. F., Química Inorgânica, Editora Bookman, quarta edição, cap. 26. Química Inorgânica Biológica 2008.
- SHRIVER, D. F., ATKINS, P. W., OVERTON, T. L., ROURKE, P. J., WELLER, T. M., ARMSTRONG, A. F., Química Inorgânica, Editora Bookman, 4ª edição. Química de Coordenação, cap. 18, 19, 20, 21, 2008.

- SHRIVER, D. F., ATKINS, P. W., OVERTON, T. L., ROURKE, P. J., WELLER, T. M., ARMSTRONG, A. F., Inorganic Chemistry, Editor Oxford Fifth Edition 2010. Coordination Chemistry, cap. 19, 20, 21.
- SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., KIMLE, D. J., Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, setima edição editora LTC 2006.
- SOLOMONS, G. W. T., FRYHLE, B. C., Química Orgânica, vol. 1. 7ª Edição. Cap. 6, seção 6.8. Teoria do Estado de Transição e Diagrama de Energia Livre, p,199-202. Editora LTC, 2001
- STEWART, J, J., Optimization of parameters for semiempirical methods V:Modification of NDDO approximations and applicationto 70 elements, J Mol Model (2007) 13:1173–1213.
- WINTER, M, J., d-Block Chemistry. Editor Oxford University Press 1994 First Edition.
- YU, YOUQING., SHEN, WEI., ZHANG, J., HE, R., LI, M., Theoretical Investigation of direct amination of β -ketoesters catalyzed by copper(II)-bisoxazoline(BOX). Springer-Verlag 2008, J. Mol Model, 2008, 14, 237-247.
- XUEMEI, Peng, a Brian I. Knapp, b Jean M. Bidlackb and John L. NeumeyerIn-vitro investigation of oxazol and urea analogues of morphinan at opioid receptors. Bioorganic & Medicinal Chemistry 15 (2007) 4106–4112

GAUSSIAN09

Gaussian 09, Revision **A.1**, Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, Jr., J. A., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C. Iyengar, S. S. Tomasi, J. Cossi, M. Rega, Millam, N. J., Klene, M. Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, O., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J., and Fox, D. J., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

MOPAC 2007 Version 8.205L

STEWART, J, J, P., Optimization of parameters for semi empirical methods V:Modification of NDDO approximations and application to 70 elements,
J Mol Model (2007) 13:1173–1213.

Apêndice1

Tabela A1. Dados cristalográficos e refinamento da estrutura do ligantes BHMg e do complexo [Cu(oib)₂].

	BHMg	[Cu(oib) ₂]
Fórmula empírica	C ₁₇ H ₁₉ N ₃ O ₂	C ₂₀ H ₁₈ Cu N ₄ O ₄
Massa molecular	297,35	441,93
Temperatura (K)	297(2)	297(2) K
Comprimento de onda (Å)	1,54180	1,54180 Å
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P -1	P2 1/n
Dimensões da célula unitária		
<i>a</i> (Å)	5,9841(9)	4,2950(10)
<i>b</i> (Å)	10,8362(10)	14,944(2)
<i>c</i> (Å)	12,8001(17)	11,605 (2)
α (°)	74,988(9)	90
β (°)	89,063(12)	91,33(2)
γ (°)	80,895(10)	90
Volume (Å ³)	791,33(17)	918,0(3)
<i>Z</i>	2	2
<i>D</i> _{calc} (Mg/m ³)	1,248	1,599
Coeficiente de absorção (mm ⁻¹)	0,674	2,002
<i>F</i> (000)	316	454
Tamanho do cristal (mm ³)	0,25 x 0,20 x 0,10	0,35x0,10x0,10
Intervalo de índices	-7<= <i>h</i> <=1, -13<= <i>k</i> <=13, -	-6<= <i>h</i> <=6, -1<= <i>k</i> <=17,
	15<= <i>l</i> <=15	0<= <i>l</i> <=13
Reflexões coletadas	3752	1846
Reflexões indefinidas (<i>R</i> _{int})	2869 (0.0198)	1636[R(int)=0,0768]
Transmissão max. e min.	0,9356 e 0,8495	0.8249 e 0.5409
Método de refinamento	Full-matrix least squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Dados/restricção/parâmetros	2869/0/202	1636 / 0 / 134
Qualidade do ajuste sobre <i>F</i> ²	1,123	1.081
Índices <i>R</i> final [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0524, <i>wR</i> ₂ = 0,1362	<i>R</i> ₁ = 0.0825, <i>wR</i> ₂ = 0.2145
Índices <i>R</i> (todos dados)	<i>R</i> ₁ = 0,0610, <i>wR</i> ₂ = 0,1517	<i>R</i> ₁ = 0.0898, <i>wR</i> ₂ = 0.2283
Coeficiente de extinção	0,108(6)	0,021
Maior diferença entre picos e buracos (e.Å ⁻³)	0,278 and -0,242	1.216 e -1.203 e.Å ⁻³

Tabela A2. Ângulo de ligação [Å] do Tautômero I BHMG calculado método PM6 com PCM (Modelo do Contínuo Polarizável)

C(15)-N(16)-C(26)	130.1563	C(19)-C(19)-H(22A)	110.5373
C(15)-N(16)-H(40)	114.9218	O(24)-C(19)-H(23B)	110.2662
C(26)-N(16)-H(40)	114.9218	C(18)-C(19)-H(23B)	110.2362
C(15)-N(14)-C(12)	130.8611	H(22A)-C(19)-H(23B)	108.8728
C(15)-N(17)-C(18)	128.1452	C(26)-C(28)-C(31)	120.649
C(15)-N(17)-H(41)	115.9274	C(26)-C(28)-H(32)	119.2072
C(18)-N(17)-H(41)	115.9274	C(31)-C(28)-H(32)	120.1436
O(13)-C(12)-N(14)	122.9526	C(1)-C(2)-C(3)	120.2334)
O(13)-C(12)-C(1)	120.5795	C(1)-C(2)-H(7)	118.9229
N(14)-C(12)-C(1)	116.4635	C(3)-C(2)-H(7)	120.8432
N(17)-C(15)-N(14)	115.0488	N(17)-C(18)-C(19)	112.079
N(17)-C(15)-N(16)	132.632	N(17)-C(18)-H(20A)	111.4737
N(14)-C(15)-N(16)	112.3191	C(19)-C(18)-H(20A)	109.6296
C(19)-O(24)-H(25B)	114.353	N(17)-C(18)-H(21B)	107.6579
C(27)-C(26)-C(28)	118.2709	C(19)-C(18)-H(21B)	108.5742
C(27)-C(26)-N(16)	120.3517	H(20A)-C(18)-H(21B)	107.2474
C(28)-C(26)-N(16)	121.0704	C(4)-C(5)-C(6)	120.034
C(2)-C(1)-C(6)	119.5494	C(4)-C(5)-H(10)	120.2127
C(6)-C(1)-C(12)	122.889	C(6)-C(5)-H(10)	119.7521
C(2)-C(1)-C(12)	117.5452	C(33)-C(36)-H(37A)	111.3444
C(26)-C(27)-C(29)	120.6509	C(33)-C(36)-H(39B)	111.1602
C(26)-C(27)-H(30)	119.0304	H(37A)-C(36)-H(39B)	107.5395
C(29)-C(27)-H(30)	120.3146	C(33)-C(36)-H(38C)	111.4002
C(27)-C(29)-C(33)	121.4507	H(37A)-C(33)-H(38C)	107.5248
C(27)-C(29)-H(34)	119.0746	H(39B)-C(33)-H(38C)	107.677
C(33)-C(29)-H(34)	119.4725	C(28)-C(31)-C(33)	121.4516
C(31)-C(33)-C(29)	117.4965	C(1)-C(6)-H(11)	120.9212
C(31)-C(33)-C(36)	121.557	C(1)-C(2)-H(7)	118.9229
C(29)-C(33)-C(36)	120.9386	C(3)-C(4)-C(5)	119.9936
C(28)-C(31)-C(33)	121.4516	C(3)-C(4)-H(9)	120.0462
C(28)-C(31)-H(35)	119.0049	C(5)-C(4)-H(9)	119.959
C(33)-C(31)-H(35)	119.5423	C(2)-C(3)-C(4)	120.0218
O(24)-C(19)-C(18)	106.2104	C(4)-C(3)-H(8)	120.1449
O(24)-C(19)-H(22A)	110.7043	C(2)-C(3)-H(8)	119.8326
C(1)-C(6)-C(5)	120.1565	C(5)-C(6)-H(11)	118.8948

Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes,

Tabela A3. Comprimento de ligação [Å] do Tautômero I BHMG calculado método PM6 com PCM (Modelo do Contínuo Polarizável)

O(13)-C(12)	1.2334	C(33)-C(36)	1,5094
N(16)-C(15)	1.2735	C(29)-C(27)	1.3852
N(16)-C(26)	1.4091	C(29)-H(34)	1.0734
N(16)-H(40)	1.0	C(19)-C(18)	1.5189
N(14)-C(15)	1.415	C(19)-H(22A)	1.0813
N(14)-C(12)	1.3583	C(19)-H(23B)	1.0828
N(17)-C(15)	1.3555	C(28)-H(32)	1.0714
N(17)-C(18)	1.4555	C(2)-C(3)	1.3848
N(17)-H(41)	1.0	C(2)-H(7)	1.0691
C(12)-C(1)	1.4883	C(18)-H(20A)	1.0731
O(24)-C(19)	1.4326	C(18)-H(21B)	1.0795
O(24)-H(25B)	0.9464	C(5)-C(4)	1.3872
C(26)-C(27)	1.3926	C(5)-H(10)	1.0706
C(26)-C(28)	1.3904	C(36)-H(37A)	1.0843
C(1)-C(2)	1.3912	C(36)-H(39B)	1.0814
C(1)-C(6)	1.3919	C(36)-H(38C)	1.0828
C(28)-C(31)	1.3878	C(6)-C(5)	1.3864
C(27)-H(30)	1.0713	C(6)-H(11)	1.0711
C(31)-C(33)	1.3902	C(4)-C(5)	1.3872
C(31)-H(35)	1.0726	C(4)-H(9)	1.0711
C(33)-C(29)	1.3929	C(5)-H(10)	1.0706
O(13)-H(41)	1.9224		

Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes

Tabela A4. Ângulo de ligação [Å] do Tautômero II BHMG calculado método PM6 com PCM (Modelo do Contínuo Polarizável)

C(15)-N(16)-C(26)	127.2512	C(18)-C(19)-H(22A)	109.7422
C(15)-N(16)-N(14)	110.9712	O(24)-C(19)-H(23B)	111.6247
C(12)-N(14)-C(15)	125.5652	C(18)-C(19)-H(23B)	109.3565
C(12)-N(14)-H(40)	117.9211	H(22A)-C(19)-H(23B)	108.1462
C(15)-N(14)-H(40)	116.5134	C(29)-C(33)-C(31)	117.5744
C(15)-N(16)-H(41)	116.044	C(29)-C(33)-C(36)	121.1636
C(26)-N(16)-H(41)	116.7034	C(31)-C(33)-C(36)	121.2533
O(13)-C(12)-N(14)	123.0843	C(1)-C(6)-C(5)	120.2808
O(13)-C(12)-C(1)	121.6482	C(1)-C(6)-H(11)	120.4458
N(14)-C(12)-C(1)	115.2	C(5)-C(6)-H(11)	119.2196
N(17)-C(15)-N(14)	119.7455	N(17)-C(18)-C(19)	107.8616
N(17)-C(15)-N(16)	129.2829	N(17)-C(18)-H(20A)	113.1547
N(14)-C(15)-N(16)	124,23(14)	C(19)-C(18)-H(20A)	109.6252
C(19)-O(24)-H(25B)	110.2288	N(17)-C(18)-H(21B)	110.744
C(27)-C(26)-C(28)	118.8482	C(19)-C(18)-H(21B)	108.533
C(27)-C(26)-N(16)	119.167	H(20A)-C(18)-H(21B)	106.8423
C(28)-C(26)-N(16)	121.8981	C(4)-C(5)-C(6)	120.0831
C(2)-C(1)-C(6)	119.2643	C(4)-C(5)-H(10)	120.1187
C(6)-C(1)-C(12)	123.1949	C(2)-C(3)-H(8)	119.8657
C(2)-C(1)-C(12)	117.5205	C(33)-C(36)-H(37A)	111.4916
C(26)-C(27)-C(29)	120.3995	C(33)-C(36)-H(39B)	111.4424
C(26)-C(27)-H(30)	119.6159	H(37A)-C(36)-H(39B)	107.1901
C(29)-C(27)-H(30)	119.9833	C(33)-C(36)-H(38C)	111.4424
C(26)-C(28)-C(31)	120.0252	H(37A)-C(33)-H(38C)	107.1901
C(26)-C(28)-H(32)	119.8703	H(39B)-C(33)-H(38C)	107.2114
C(31)-C(28)-H(32)	120.0991	C(3)-C(2)-C(1)	120.3868
C(27)-C(29)-C(33)	121.4056	C(3)-C(2)-H(7)	121.3015
C(27)-C(29)-H(34)	119.1221	C(1)-C(2)-H(7)	118.3112
C(33)-C(29)-H(34)	119.4704	C(3)-C(4)-C(5)	119.883
C(28)-C(31)-C(33)	121.7349	C(3)-C(4)-H(9)	120.1015
C(28)-C(31)-H(35)	118.9091	C(5)-C(4)-H(9)	120.013
C(33)-C(31)-H(35)	119.3529	C(4)-C(3)-C(2)	120.0884
O(24)-C(19)-C(18)	106.3247	C(4)-C(3)-H(8)	120.0456
O(24)-C(19)-H(22A)	111.6212	C(6)-C(5)-H(10)	119.7946

Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes,

Tabela A5. Comprimento de ligação [Å] do Tautômero II BHMG calculado método PM6 com PCM (Modelo do Contínuo Polarizável)

O(13)-C(12)	1.2632	C(26)-C(28)	1.4104
N(16)-C(15)	1.2959	C(27)-H(30)	1.085
N(16)-C(26)	1.4044	C(29)-H(34)	1.0873
N(14)-H(40)	1.0104	C(19)-C(18)	1.5312
N(14)-C(15)	1.4306	C(19)-H(22A)	1.0978
N(14)-C(12)	1.3732	C(19)-H(23B)	1.0996
N(17)-C(15)	1.3675	C(28)-H(32)	1.0857
N(17)-C(18)	1.4627	C(2)-C(3)	1.3956
N(17)-H(41)	1.02	C(2)-H(7)	1.0836
C(12)-C(1)	1.4933	C(18)-H(20A)	1.0913
O(24)-C(19)	1.4552	C(18)-H(21B)	1.0936
O(24)-H(25B)	0.9765	C(5)-C(4)	1.3999
C(26)-C(27)	1.4107	C(5)-H(10)	1.085
C(3)-C(8)	1.085	C(36)-H(37A)	1.0986
C(1)-C(2)	1.4059	C(36)-H(39B)	1.095
C(1)-C(6)	1.4065	C(36)-H(38C)	1.097
C(28)-C(31)	1.398	C(6)-C(5)	1.3976
C(33)-C(36)	1.5132	C(6)-H(11)	1.0857
C(31)-C(33)	1.4037	C(3)-C(4)	1.4006
C(31)-H(35)	1.0868	C(4)-H(9)	1.0852
C(33)-C(29)	1.407	C(5)-H(10)	1.085
O(13)-H(41)	1.8462	C(27)-C(29)	1.3948

Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes

Tabela A6. Ângulo de ligação [Å] do Tautômero III BHMG calculado método PM6 com PCM (Modelo do Contínuo Polarizável)

C(15)-N(16)-C(26)	127,2512	C(18)-C(19)-H(22A)	109.7422
C(15)-N(16)-H(41)	116,044	O(24)-C(19)-H(23B)	109.3565
C(26)-N(16)-H(41)	116,7034	C(18)-C(19)-H(23B)	109.3565
C(15)-N(14)-C(12)	125,5652	H(22A)-C(19)-H(23B)	108.1462
C(15)-N(17)-C(18)	123,52	C(26)-C(28)-C(31)	120.0252
C(15)-N(14)-H(40)	117,9211	C(26)-C(28)-H(32)	119.8703
C(12)-N(14)-H(40)	116,5134	C(31)-C(28)-H(32)	120.0252
O(13)-C(12)-N(14)	123,043	C(1)-C(2)-C(3)	120.3868
O(13)-C(12)-C(1)	121,6482	C(1)-C(2)-H(7)	118.3112
N(14)-C(12)-C(1)	115.2	C(3)-C(2)-H(7)	121.3015
N(17)-C(15)-N(14)	119.7455	N(17)-C(18)-C(19)	107.8616
N(17)-C(15)-N(16)	129.2829	N(17)-C(18)-H(20A)	113.1547
N(14)-C(15)-N(16)	110.9712	C(19)-C(18)-H(20A)	109.6252
C(19)-O(24)-H(25B)	110.2288	N(17)-C(18)-H(21B)	110.744
C(27)-C(26)-C(28)	118.8482	C(19)-C(18)-H(21B)	108.533
C(27)-C(26)-N(16)	119.167	H(20A)-C(18)-H(21B)	106.8423
C(28)-C(26)-N(16)	121.8981	C(4)-C(5)-C(6)	120.0831
C(2)-C(1)-C(6)	119.2643	C(4)-C(5)-H(10)	120.1187
C(6)-C(1)-C(12)	123.1949	C(2)-C(3)-H(8)	119.8657
C(2)-C(1)-C(12)	117.5205	C(33)-C(36)-H(37A)	111.4916
C(26)-C(27)-C(29)	120.3995	C(33)-C(36)-H(39B)	111.4156
C(26)-C(27)-H(30)	119.6159	H(37A)-C(36)-H(39B)	111.4156
C(29)-C(27)-H(30)	119.9833	C(33)-C(36)-H(38C)	107.1901
C(27)-C(29)-C(33)	121.4056	H(37A)-C(33)-H(38C)	107.1901
C(27)-C(29)-H(34)	119.1221	H(39B)-C(33)-H(38C)	107.8637
C(33)-C(29)-H(34)	119.4704	C(3)-C(2)-C(1)	120,3868
C(31)-C(33)-C(29)	117.5744	C(3)-C(2)-H(7)	121,3015
C(31)-C(33)-C(36)	121.2533	C(1)-C(2)-H(7)	118,3112
C(29)-C(33)-C(36)	121.1636	C(3)-C(4)-C(5)	119.883
C(28)-C(31)-C(33)	121.7349	C(3)-C(4)-H(9)	120.1015
C(28)-C(31)-H(35)	118.9091	C(5)-C(4)-H(9)	120.013
C(33)-C(31)-H(35)	119.3529	C(4)-C(3)-C(2)	120.0884
O(24)-C(19)-C(18)	106.3247	C(4)-C(3)-H(8)	120.0456
O(24)-C(19)-H(22A)	111.6212	C(2)-C(3)-H(8)	119.8657

Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes,

Tabela A7. Comprimento de ligação [Å] do Tautômero III BHMG calculado com método PM6 com PCM (Modelo do Contínuo Polarizável)

O(13)-C(12)	1.2449	C(33)-C(36)	1.5127
N(14)-C(12)	1.3943	C(29)-C(27)	1.3952
N(16)-C(26)	1.4144	C(29)-H(34)	1.0865
N(16)-H(41)	1.4144	C(19)-C(18)	1.5251
N(14)-C(15)	1.421	C(19)-H(22A)	1.0981
N(16)-C(15)	1.408	C(19)-H(23B)	1.098
N(17)-C(15)	1.2787	C(28)-H(32)	1.0842
N(17)-C(18)	1.461	C(2)-C(3)	1.3957
N(14)-H(40)	1.0103	C(2)-H(7)	1.0841
C(12)-C(1)	1.4982	C(18)-H(20A)	1.0988
O(24)-C(19)	1.4571)	C(18)-H(21B)	1.098
O(24)-H(25B)	0.9767	C(3)-C(4)	1.4013
C(26)-C(27)	1.4059	C(3)-H(8)	1.0852
C(26)-C(28)	1.4056	C(36)-H(37A)	1.0957
C(1)-C(2)	1.4054	C(36)-H(39B)	1.0954
C(1)-C(6)	1.406	C(36)-H(38C)	1.0988
C(28)-C(31)	1.3969	C(6)-C(5)	1.3986
C(28)-H(32)	1.0842	C(6)-H(11)	1.0858
C(31)-C(33)	1.4043	C(4)-C(5)	1.3996
C(31)-H(35)	1.0864	C(4)-H(9)	1.0854
C(33)-C(29)	1.4054	C(5)-H(10)	1.0852
C(27)-H(30)	1.0867		

Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes

Tabela A8. Comprimento de ligação [Å] do ligante BHMG

O(1)-C(2)	1,2407(18)	C(14)-C(17)	1,508(2)
N(1)-C(1)	1,3418(19)	C(13)-C(12)	1,381(2)
N(1)-C(11)	1,4325(19)	C(13)-H(13)	0,9300
N(1)-H(1)	0,8600	C(3)-C(4)	1,500(2)
N(2)-C(1)	1,341(2)	C(3)-H(3A)	0,9700
N(2)-C(2)	1,355(2)	C(3)-H(3B)	0,9700
N(3)-C(1)	1,336(2)	C(12)-H(12)	0,9300
N(3)-C(4)	1,4529(19)	C(22)-C(23)	1,386(3)
N(3)-H(3)	0,8600	C(22)-H(22)	0,9300
C(2)-C(21)	1,496(2)	C(4)-H(4A)	0,9700
O(2)-C(3)	1,413(2)	C(4)-H(4B)	0,9700
O(2)-H(2B)	0,8200	C(23)-C(24)	1,363(4)
C(11)-C(12)	1,377(2)	C(23)-H(23)	0,9300
C(11)-C(16)	1,381(2)	C(17)-H(17A)	0,9600
C(21)-C(22)	1,377(3)	C(17)-H(17B)	0,9600
C(21)-C(26)	1,388(3)	C(17)-H(17C)	0,9600
C(16)-C(15)	1,382(2)	C(26)-C(25)	1,381(3)
C(16)-H(16)	0,9300	C(26)-H(26)	0,9300
C(15)-C(14)	1,389(3)	C(24)-C(25)	1,362(4)
C(15)-H(15)	0,9300	C(24)-H(24)	0,9300
C(14)-C(13)	1,384(3)	C(25)-H(25)	0,9300

Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes

Tabela A9. Ângulo de ligação [Å] do ligante BHMG

C(1)-N(1)-C(11)	124,48(13)	C(4)-C(3)-H(3A)	109,7
C(1)-N(1)-H(1)	117,8	O(2)-C(3)-H(3B)	109,7
C(11)-N(1)-H(1)	117,8	C(4)-C(3)-H(3B)	109,7
C(1)-N(2)-C(2)	120,70(13)	H(3A)-C(3)-H(3B)	108,2
C(1)-N(3)-C(4)	123,97(13)	C(11)-C(12)-C(13)	119,91(16)
C(1)-N(3)-H(3)	118,0	C(11)-C(12)-H(12)	120,0
C(4)-N(3)-H(3)	118,0	C(13)-C(12)-H(12)	120,0
O(1)-C(2)-N(2)	127,86(14)	C(21)-C(22)-C(23)	120,30(19)
O(1)-C(2)-C(21)	118,99(14)	C(21)-C(22)-H(22)	119,9
N(2)-C(2)-C(21)	113,12(13)	C(23)-C(22)-H(22)	119,9
N(3)-C(1)-N(2)	117,51(13)	N(3)-C(4)-C(3)	113,02(13)
N(3)-C(1)-N(1)	118,25(14)	N(3)-C(4)-H(4A)	109,0
N(2)-C(1)-N(1)	124,23(14)	C(3)-C(4)-H(4A)	109,0
C(3)-O(2)-H(2B)	109,5	N(3)-C(4)-H(4B)	109,0
C(12)-C(11)-C(16)	119,69(15)	C(3)-C(4)-H(4B)	109,0
C(12)-C(11)-N(1)	119,99(15)	H(4A)-C(4)-H(4B)	107,8
C(16)-C(11)-N(1)	120,28(15)	C(24)-C(23)-C(22)	120,1(2)
C(22)-C(21)-C(26)	118,87(17)	C(24)-C(23)-H(23)	119,9
C(22)-C(21)-C(2)	119,69(15)	C(22)-C(23)-H(23)	119,9
C(26)-C(21)-C(2)	121,44(16)	C(14)-C(17)-H(17A)	109,5
C(11)-C(16)-C(15)	119,99(16)	C(14)-C(17)-H(17B)	109,5
C(11)-C(16)-H(16)	120,0	H(17A)-C(17)-H(17B)	109,5
C(15)-C(16)-H(16)	120,0	C(14)-C(17)-H(17C)	109,5
C(16)-C(15)-C(14)	121,15(16)	H(17A)-C(17)-H(17C)	109,5
C(16)-C(15)-H(15)	119,4	H(17B)-C(17)-H(17C)	109,5
C(14)-C(15)-H(15)	119,4	C(25)-C(26)-C(21)	120,1(2)
C(13)-C(14)-C(15)	117,77(15)	C(25)-C(26)-H(26)	120,0
C(13)-C(14)-C(17)	120,79(17)	C(21)-C(26)-H(26)	120,0
C(15)-C(14)-C(17)	121,43(17)	C(25)-C(24)-C(23)	120,2(2)
C(12)-C(13)-C(14)	121,48(17)	C(25)-C(24)-H(24)	119,9
C(12)-C(13)-H(13)	119,3	C(23)-C(24)-H(24)	119,9
C(14)-C(13)-H(13)	119,3	C(24)-C(25)-C(26)	120,3(2)
O(2)-C(3)-C(4)	109,75(14)	C(24)-C(25)-H(25)	119,8
O(2)-C(3)-H(3A)	109,7	C(26)-C(25)-H(25)	119,8

Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes,

Tabela A10. Ângulo de ligação [Å] do complexo [Cu(oib)₂] dados experimental

N(1)-Cu(1)-N(1)1	180.000(1)	C(12)-C(13)-C(14)	119.9(4)
N(1)-Cu(1)-O(1)1	90.44(13)	C(12)-C(13)-H(13)	120.0
N(1)1-Cu(1)-O(1)1	89.56(13)	C(14)-C(13)-H(13)	120.0
N(1)-Cu(1)-O(1)	89.56(13)	C(15)-C(14)-C(13)	119.6(4)
N(1)1-Cu(1)-O(1)	90.44(13)	C(15)-C(14)-H(14)	120.2
O(1)1-Cu(1)-O(1)	180.00(12)	C(13)-C(14)-H(14)	120.2
C(1)-O(1)-Cu(1)	127.9(2)	C(16)-C(15)-C(14)	120.8(4)
C(2)-N(1)-C(22)	109.1(3)	C(16)-C(15)-H(15)	119.6
C(2)-N(1)-Cu(1)	123.5(3)	C(14)-C(15)-H(15)	119.6
C(22)-N(1)-Cu(1)	127.4(3)	C(15)-C(16)-C(11)	119.6(3)
C(2)-O(2)-C(21)	107.0(3)	C(15)-C(16)-H(16)	120.2
C(1)-N(2)-C(2)	118.3(3)	C(11)-C(16)-H(16)	120.2
O(1)-C(1)-N(2)	128.7(3)	O(2)-C(21)-C(22)	105.1(3)
O(1)-C(1)-C(11)	115.2(3)	O(2)-C(21)-H(21A)	110.7
N(2)-C(1)-C(11)	116.1(3)	C(22)-C(21)-H(21A)	110.7
N(1)-C(2)-N(2)	132.0(3)	O(2)-C(21)-H(21B)	110.7
N(1)-C(2)-O(2)	114.0(4)	C(22)-C(21)-H(21B)	110.7
N(2)-C(2)-O(2)	114.0(3)	H(21A)-C(21)-H(21B)	108.8
C(12)-C(11)-C(16)	119.0(3)	N(1)-C(22)-C(21)	103.3(3)
C(12)-C(11)-C(1)	119.9(3)	N(1)-C(22)-H(22A)	111.1
C(16)-C(11)-C(1)	121.1(3)	C(21)-C(22)-H(22A)	111.1
C(13)-C(12)-C(11)	121.1(4)	N(1)-C(22)-H(22B)	111.1
C(13)-C(12)-H(12)	119.4	C(21)-C(22)-H(22B)	111.1
C(11)-C(12)-H(12)	119.4	H(22A)-C(22)-H(22B)	109.1

Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes

Tabela A11. Comprimento de ligação [Å] do complexo [Cu(oib)₂] dados experimental

Cu(1)-N(1)	1.923(3)	C(12)-H(12)	0.9300
Cu(1)-N(1)1	1.923(3)	C(13)-C(14)	1.389(6)
Cu(1)-O(1)1	1.928(2)	C(13)-H(13)	0.9300
Cu(1)-O(1)	1.928(2)	C(14)-C(15)	1.386(6)
O(1)-C(1)	1.273(4)	C(14)-H(14)	0.9300
N(1)-C(2)	1.309(5)	C(15)-C(16)	1.379(5)
N(1)-C(22)	1.464(5)	C(15)-H(15)	0.9300
O(2)-C(2)	1.359(5)	C(16)-H(16)	0.9300
O(2)-C(21)	1.451(5)	C(21)-C(22)	1.505(5)
N(2)-C(1)	1.324(4)	C(21)-H(21A)	0.9700
N(2)-C(2)	1.339(5)	C(21)-H(21B)	0.9700
C(1)-C(11)	1.499(5)	C(22)-H(22A)	0.9700
C(11)-C(12)	1.391(5)	C(22)-H(22B)	0.9700
C(11)-C(16)	1.402(5)	C(12)-H(12)	0.9300
C(12)-C(13)	1.370(6)	C(13)-C(14)	1.389(6)

Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes

APÊNDICE 2

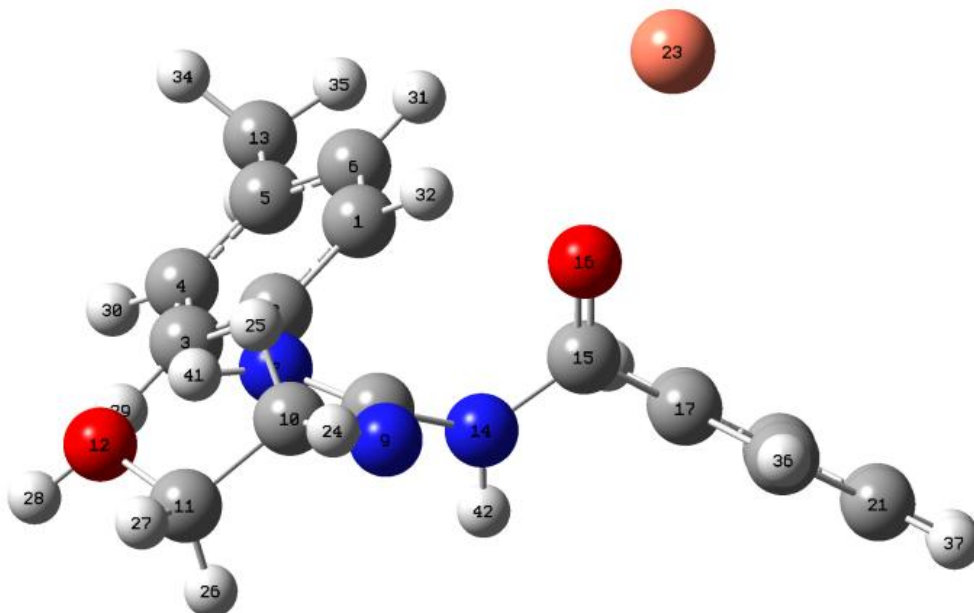


Figura A2.1. Estados transição do TSa1 para simulação com Tautômero III.

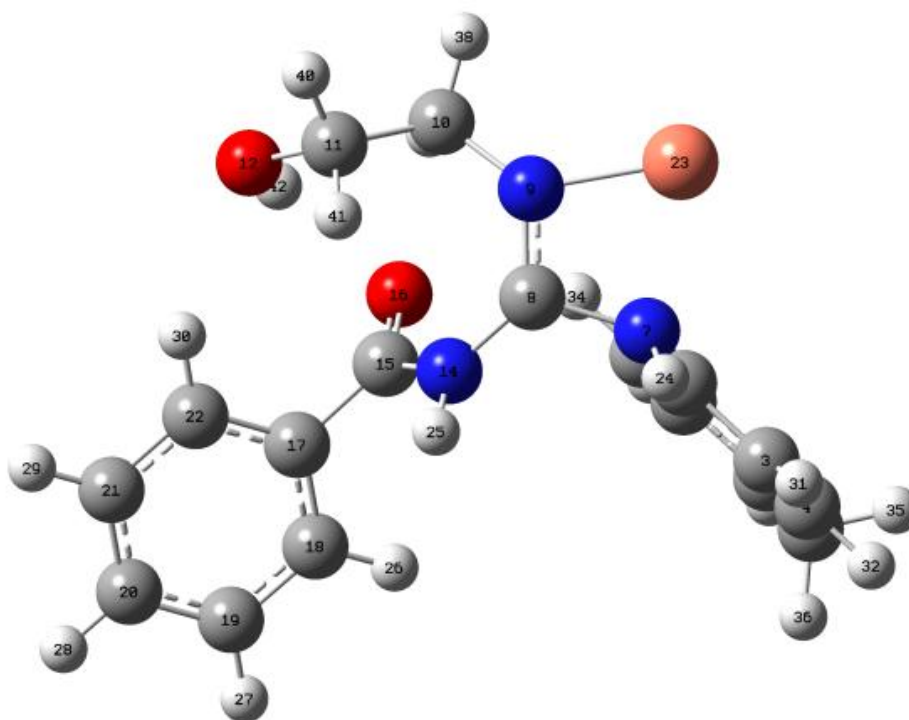


Figura A2.2. Estados transição do TSb1 para simulação com Tautômero III.

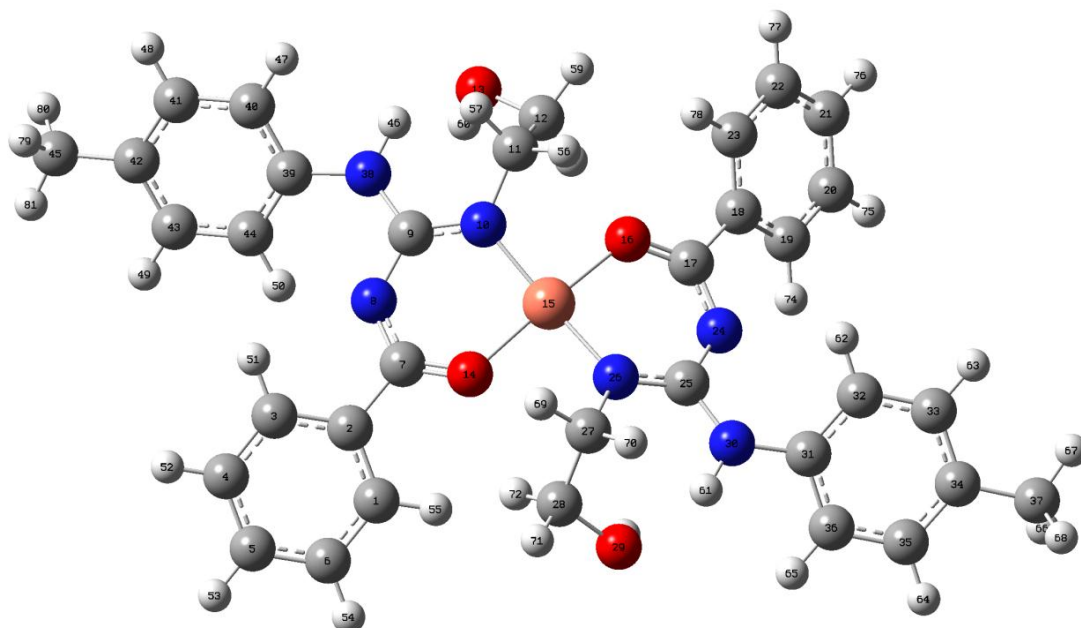


Figura A2.3. Intermediário 4 dos estados transição do TSb1 ao TSb6 para simulação com Tautômero III

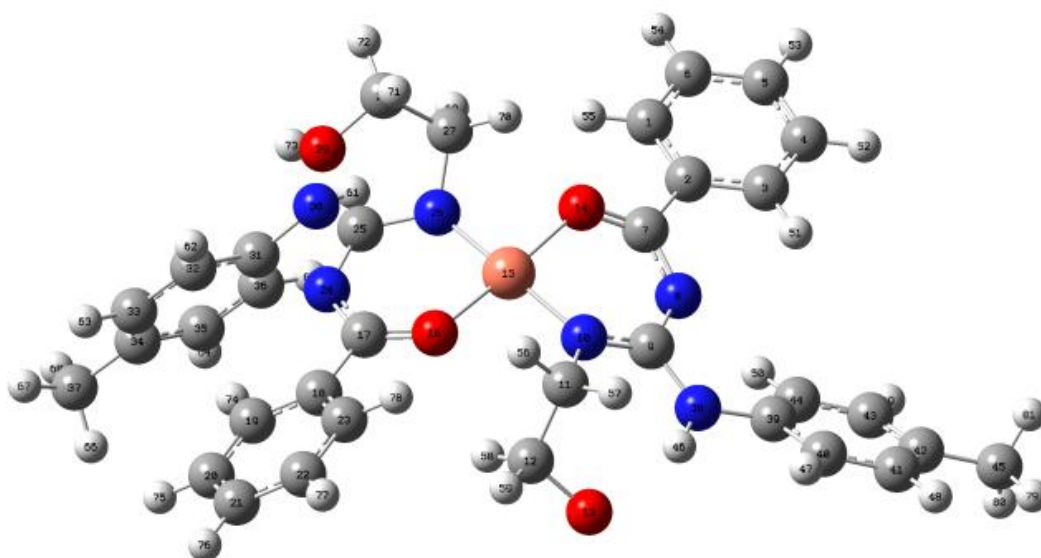


Figura A2.4. Estados transição do TS5 para simulação com Tautômero III.

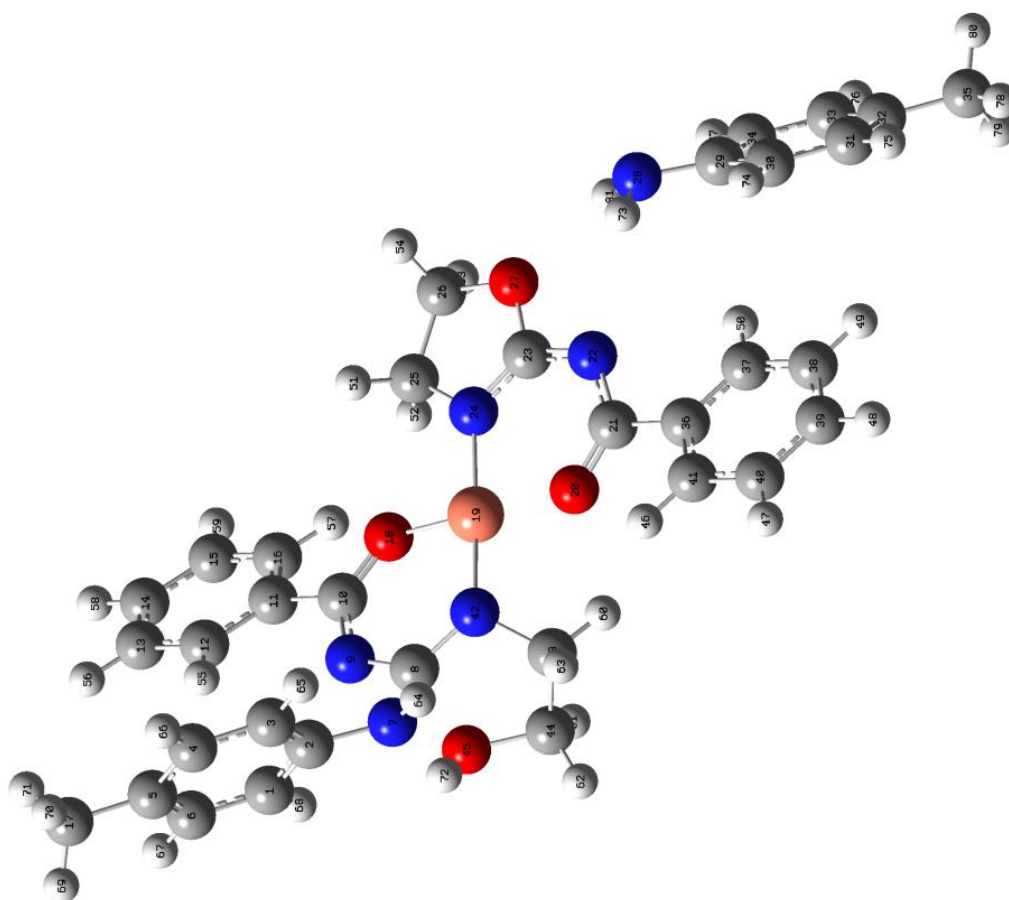


Figura A2.5. Estados transição do TS6 para simulação com Tautômero III.

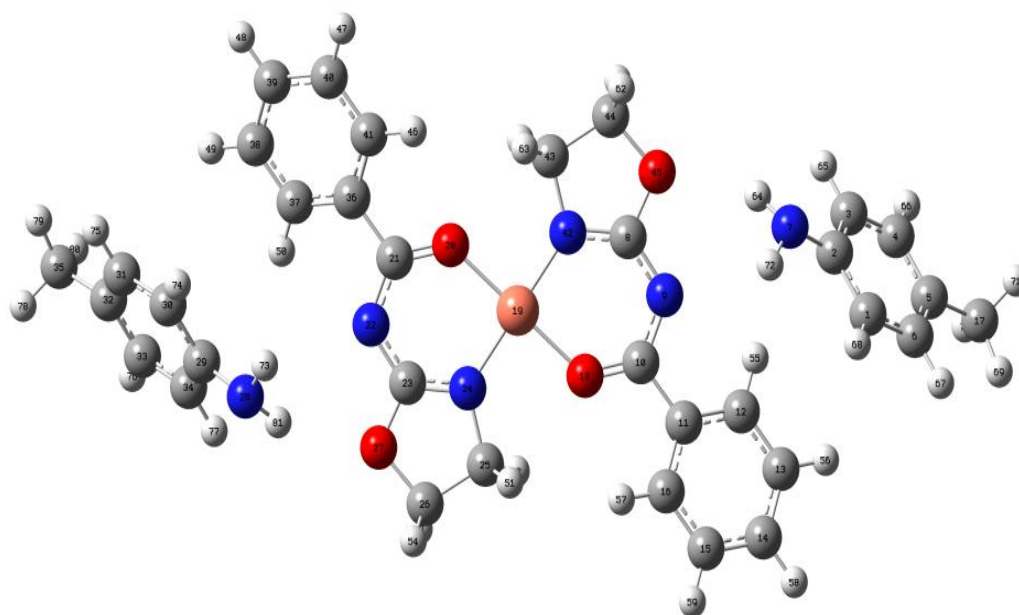


Figura A2.6. intermediário final para simulação com Tautômero III.

CURRICULUM VITAE

River Souza Magalhães

Possui graduação em Licenciatura em Química pela Universidade Federal de Goiás (2002). Atualmente é químico técnico responsável analista - Reframaster Comércio e Representações LTDA e Professor do Ensino Básico e Tecnológico do IFTO - Instituto Federal de Educação do Tocantins. Atuo em processos galvânico

(Texto informado pelo autor)

Última atualização em 19/09/2010

Endereço para acessar este CV:
<http://lattes.cnpq.br/9373366227131160>

Dados Pessoais

Nome River Souza Magalhães

Nascimento 27/12/1971 - Conceição do Araguaia Pará/PA - Brasil

CPF 30758076215

Formação Acadêmica/Titulação

1999 - 2002 Graduação em Licenciatura em Química.
Universidade Federal de Goiás, UFG, Goiânia, Brasil

Formação complementar

2006 - 2007 Trabalho com Qualidade.
Centro de Ensino Tecnológico de Brasília-CETEB, CETEB, Brasil

2006 - 2007 A Comunicação em Sala de Aula.
Centro de Ensino Tecnológico de Brasília-CETEB, CETEB, Brasil

2006 - 2007 O Trabalho Em Grupos Diversificados.
Centro de Ensino Tecnológico de Brasília-CETEB, CETEB, Brasil

2006 - 2007 Organização do Ambiente de Aprendizagem.
Centro de Ensino Tecnológico de Brasília-CETEB, CETEB, Brasil

2002 - 2002 Curso de curta duração em Avaliação Contínua de Acordo com os PCNs.
GVV Consultoria Educacional Ltda, GVV, Brasil

Atuação profissional

1. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Tocantins - IFTO

Vínculo
institucional

2009 - Atual Vínculo: Institucional Enquadramento funcional: Professor do Ensino Básico e Tecnólogo , Carga horária: 40, Regime: Dedicção Exclusiva

2. Reframaster Comércio e Representações LTDA - RCRLTDA

Vínculo
institucional

2002 - Atual Vínculo: Prestador de Serviço , Enquadramento funcional: Químico Técnico Responsável Analista , Carga horária: 8, Regime: Parcial

3. Secretariado Estado da Educação Goiás - SEE

Vínculo
institucional

2004 - 2009 Vínculo: Servidor público , Enquadramento funcional: Professor do Ensino Básico , Carga horária: 28, Regime: Parcial

4. Torneadora Pacheco - TP

Vínculo
institucional

2004 - 2008 Vínculo: Institucional Colaborador , Enquadramento funcional: Área Galvânica , Carga horária: 8, Regime: Parcial