

**Universidade Federal de Goiás
Instituto de Química - Programa de Pós Graduação em Química
Laboratório de Síntese Molecular**

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MAGNÉTICA DE COMPLEXOS
DE CU(II) COM LIGANTES DO TIPO OXAMATO.**

Ramon Silva Vilela

Orientadora: Dr^a. Danielle Cangussu de Castro Gomes

**Goiânia
2015**

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR AS TESES E DISSERTAÇÕES ELETRÔNICAS (TEDE) NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

1. Identificação do material bibliográfico: **Dissertação** **Tese**

2. Identificação da Tese ou Dissertação

Autor (a):	RAMON SILVA VILELA		
E-mail:	Ramon_5734@hotmail.com		
Seu e-mail pode ser disponibilizado na página? <input checked="" type="checkbox"/> Sim <input type="checkbox"/> Não			
Vínculo empregatício do autor	Bolsista		
Agência de fomento:	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior	Sigla:	CAPES
País:	Brasil	UF:	GO CNPJ: 00889834/00001-08
Título:	Caracterização Estrutural e Magnética de Complexos de Cu(II) com Ligantes do Tipo Oxamato		
Palavras-chave:	Ligantes oxamato, propriedades magnéticas, magnetismo molecular		
Título em outra língua:	Magnetic and Structural Characterization of Cu(II) complexes with oxamato ligands		
Palavras-chave em outra língua:	Oxamato ligands, magnetic properties, molecular magnetism		
Área de concentração:	Química		
Data defesa: (dd/mm/aaaa)	25/04/2014		
Programa de Pós-Graduação:	Programa de Pós-Graduação em Química		
Orientador (a):	Danielle Cangussu de Castro Gomes		
E-mail:	daniellecangussu@gmail.com		
Co-orientador (a):*			
E-mail:			

*Necessita do CPF quando não constar no SisPG

3. Informações de acesso ao documento:

Concorda com a liberação total do documento SIM NÃO¹

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF ou DOC da tese ou dissertação.

O sistema da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações garante aos autores, que os arquivos contendo eletronicamente as teses e ou dissertações, antes de sua disponibilização, receberão procedimentos de segurança, criptografia (para não permitir cópia e extração de conteúdo, permitindo apenas impressão fraca) usando o padrão do Acrobat.

Assinatura do (a) autor (a)

Data: ____ / ____ / ____

¹ Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.

**Universidade Federal de Goiás
Instituto de Química - Programa de Pós Graduação em Química
Laboratório de Síntese Molecular**

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MAGNÉTICA DE COMPLEXOS
DE CU(II) COM LIGANTES DO TIPO OXAMATO.**

Ramon Silva Vilela

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

Orientadora: Dr^a. Danielle Cangussu de Castro Gomes

**Goiânia
2015**

Vilela, Ramon Silva
CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MAGNÉTICA DE COMPLEXOS
DE CU(II) COM LIGANTES OXAMATO. [manuscrito] / Ramon Silva
Vilela. - 2015.
viii, 108 f.: il.

Orientador: Profa. Dra. Danielle Cangussu de Castro Gomes.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de
Química (IQ), Programa de Pós-Graduação em Química, Goiânia, 2015.
Bibliografia. Anexos.
Inclui abreviaturas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Ligantes Oxamato. 2. Química de coordenação. 3. Magnetismo
molecular. I. Gomes, Danielle Cangussu de Castro, orient. II. Título.

A D. Zezé e Seu Biscoito

AGRADECIMENTOS

A minha orientadora Danielle Cangussu de Castro Gomes, idealizadora desse projeto, pela paciência, e pela orientação.

Aos meus queridos familiares D. Zezé, Seu Biscoito, Marlos Jr. e Lucas por aguentarem a minha chatice, apesar de não terem escolha, por me darem tanto apoio e apesar de vocês tentarem disfarçar eu sei que vocês me amam e eu amo vocês também. Vocês são a família mais incrível do mundo!

A minha esposa Celice Novais, a onça mais braba desse Centro-Oeste, o meu muito obrigado pela paciência, por puxar a minha orelha quando necessário e por cozinhar tão bem!

Ao amigo do coração Lucas Hoffmann por se fazer presente quando possível e necessário, pelas risadas, pelos conselhos, e pela amizade.

Aos meus grandes amigos Eli Jr e Luís Henrique pelo imenso companheirismo desde os tempos de república, pelas brincadeiras, pelos jantares, churrascos, bebedeiras, festas e tudo mais o que realizamos juntos (incluindo o despejo de casa).

Aos meus amigos Karlla, Thiago Bomba, Caroline e Rafael que mesmo de longe continuam muito atenciosos e me dando um super apoio.

Ao professor Felipe Martins pelas análises de Raios-X de Monocristal e por toda ajuda na parte estrutural deste trabalho. Cristalografia é difícil pra caramba.

E obrigado a todos que contribuíram de alguma forma para a conclusão deste trabalho e que eu me esqueci de mencionar aqui.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	i
Lista de tabelas	ii
Lista de símbolos e abreviaturas	iii
Resumo	iv
Abstracts	v
1) Introdução	1
O Magnetismo: Aspectos Históricos	2
O Magnetismo: Aspectos teóricos	4
A Lei de Curie	7
Interações de Troca em dímeros	9
Modelos de interação magnética em materiais moleculares	11
O Magnetismo Molecular	13
2) Objetivos	22
3) Técnicas Experimentais	24
Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	25
Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	25
Cristalização por evaporação lenta do solvente	25
Difração de Raios-X de Monocristal	25
Medidas Magnéticas	26
4) Procedimento Experimental	27
Síntese dos ligantes	28

Síntese do ligante HEtpmo (1)	28
Síntese do ligante H ₂ Et ₂ mpyba (2)	29
Síntese dos Complexos	29
Síntese do Complexo $\{[(CH_3)_4N]_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot H_2O\}_n$ (1a)	29
Síntese do polímero de coordenação Na ₂ [Na ₄ Cu ₂ (mpyba) ₂ (Cl) ₂] · 12H ₂ O (2a)	30
Síntese dos complexos $\{[(CH_3)_4N]_4[Cu_2(mpyba)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O\}$ (2b) e $\{[(CH_3)_4N]_4[K_2Na_2Cu_4(mpyba)_4(H_2O)_6] \cdot H_2O\}$ (2c)	30
Caracterização Estrutural dos Ligantes	30
Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR)	30
Ressonância Magnética Nuclear (¹ H RMN)	31
Caracterização Estrutural dos Complexos	31
Caracterização da Cadeia 1a – FTIR	31
Descrição da Estrutura Cristalina de 1a	32
Caracterização do complexo 2a – FTIR	36
Estrutura cristalina do polímero de coordenação (2a)	36
Caracterização do Complexo 2b	40
Caracterização do complexo 2b – FTIR	40
Descrição da Estrutura Cristalina do complexo (2b)	41
Descrição da Estrutura Cristalina do complexo (2c)	45
Estudo das Propriedades Magnéticas	49
Propriedades magnéticas da cadeia 1a	49
Propriedades magnéticas dos Complexos 2a, 2b e 2c	51
5) Conclusões e Perspectivas	57
6) Referências Bibliográficas	59
7) Anexos	64

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – (esquerda) Foto de William Gilbert; (direita) representação dos polos magnéticos e geográficos da Terra.

Figura 1.2 - Alguns tipos de materiais magnéticos e a sua participação no mercado.

Figura 1.3 - Linhas de fluxo magnético atuando em um material diamagnético e em um material paramagnético

Figura 1.4 - (Da esquerda para a direita): Representação do ordenamento magnético em um paramagneto, um antiferromagneto, um ferromagneto e um ferrimagneto.

Figura 1.5- – Curva χ versus T para um material ferromagnético (esquerda) e para um material antiferromagnético (direita).

Figura 1.6 - Curvas $\chi_M T$ versus T.

Figura 1.7 – Níveis energéticos para os estados singleto e tripleto em um dímero de Cu(II).

Figura 1.8 – (Direita) Curvas χ versus T; (Esquerda) Curvas χ versus kT.

Figura 1.9 - (Esquerda) Radical p-nitrofenil nitronil nitróxido; (Direita) Empacotamento da fase cristalina β do radical p-nitrofenil nitronil nitróxido.

Figura 1.10 - Representação dos planos entrelaçados formados por unidades Cu_6Mn_6 .

Figura 1.11 a) Estrutura de um análogo do azul da prússia de Fe e Co; b) Transferência de carga metal-metal foto-e termicamente induzida; c) Curvas de $\chi_M T \times T$ para o análogo FeCo em situação de spin baixo e spin alto; d) Curva mostrando magnetização fotoinduzida.

Figura 1.12 - Cluster $Mn_{12}Ac$. [os círculos amarelos representam átomos de Mn(III) e os círculos verdes representam átomos de Mn(IV)].

Figura 1.13 – Esquema ilustrativo sobre a Estratégia de Síntese *Bottom-Up*.

Figura 1.14 (esquerda) Esquema geral do ligante oxamato; (direita) Ligante opba.

Figura 1.15 - Versatilidade de Estruturas obtidas com o ligante opba.

Figura 4.1 – Esquema de obtenção do ligante HETpmo.

Figura 4.2– Esquema de obtenção do ligante H_2Et_2mpyba .

Figura 4.3 - Diagrama ORTEP da unidade assimétrica do complexo $\{[(CH_3)_4N]_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot H_2O\}_n$.

Figura 4.4 - Vista de um fragmento da cadeia helicoidal $\{[(CH_3)_4N]_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot H_2O\}_n$.

Figura 4.5 - Vista das interações intramoleculares no complexo $\{[(CH_3)_4N]_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot H_2O\}_n$ sobre o plano (001).

Figura 4.6 - Complexo $Na_2[Na_4Cu_2(mpyba)_2(Cl)_2] \cdot 11H_2O$.

Figura 4.7 – (a) Vista superior de 2a mostrando as distâncias entre átomos de Cu vizinhos e as ligações cruzadas entre grupos oxamato vizinhos na direção [001].

Figura 4.8 – Ligação entre duas unidades Cu_2mpyba_2 promovida pela coordenação dos átomos Na1 e Na2 na direção [010]

Figura 4.9 - Vista lateral dos planos "zigue-zague" separados por camadas de moléculas de água ao longo da direção [001].

Figura 4.10 – Complexo $\{[(CH_3)_4N][Cu_2(mpyba)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O\}$.

Figura 4.11 – Vistas superior e lateral de 2b com destaque para a separação $Cu \cdots Cu$.

Figura 4.12 – Vista do empacotamento cristalino de 2b pela direção [010].

Figura 4.13 - Unidade $\{(CH_3)_4N\}_2[K_2Na_2Cu_4(mpyba)_4]$.

Figura 4.14 - Vista lateral da unidade 2c mostrando a distância entre os átomos de Cu.

Figura 4.15 - Unidades $[K_2Na_2Cu_4(mpyba)_4]$ ligadas entre si por átomos de K e Na.

Figura 4.16 – Vista das unidades $\{[(CH_3)_4N]_2 [K_2Na_2Cu_4(mpyba)_4]$ formando canais preenchidos com cátions $(CH_3)_4N^+$.

Figura 4.17 – Curva $\chi_M T$ versus T para o complexo $\{[(CH_3)_4N]_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot H_2O\}_n$.

Figura 4.18 – Representação Esquemática dos orbitais envolvidos na interação magnética para o complexo $\{[(CH_3)_4N]_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot H_2O\}_n$.

Figura 4.19 – Curvas de susceptibilidade magnética versus temperatura para os complexos 2a, 2b e 2c.

Figura 4.20 – Representação esquemática do fenômeno de polarização de spin para o complexo $Na_4[Cu_2(mpba)_2] \cdot 10H_2O$.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais atribuições dos espectros de FTIR para os ligantes 1 e 2.

Tabela 2 - Sinais de RMN ^1H detectados para os ligantes 1 e 2.

Tabela 3 - Principais estiramentos para o espectro de IR do complexo $\{[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$.

Tabela 4: Principais interações de hidrogênio no complexo 1a.

Tabela 5 – Principais estiramentos para o espectro de IR do complexo 2a.

Tabela 6 - Comprimentos e ângulos de ligação em torno dos átomos de cobre em 2a.

Tabela 7 – Principais estiramentos para o espectro de IR do complexo 2b.

Tabela 8 - Distâncias e ângulos de ligação em torno dos átomos de cobre em 2b.

Tabela 9 - Distâncias e comprimentos de ligação em torno dos átomos de Cu em 2c.

Tabela 10 - Valores obtidos no ajuste teórico para os compostos 2a, 2b e 2d.

Tabela 11 – Comparação de valores magneto-estruturais entre os complexos 2a, 2b e 2c e complexos com ligantes $\text{H}_2\text{Et}_2\text{mpba}$.

ÍNDICE DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

°	Grau
Å	Ângstron
β	Magneton-Bohr
χ	Susceptibilidade magnética
χ_M	Susceptibilidade magnética molar
δ	Deslocamento químico
ν	Estiramento
θ	Constante de Curie-Weiss
ρ	Densidade
τ	Ângulo de torção
B	Indução magnética
C	Constante de Curie
(CH ₃) ₄ N	Tetrametilamônio
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DTA	Análise térmica diferencial
D _r	Constante de anisotropia uniaxial
D _c	Constante de anisotropia uniforme
FTIR	Infravermelho com Transformada de Fourier
H	Campo magnético
<i>H</i>	Hamiltoniano de spin
H ₂ Et ₂ mpyba	etil-estermeta-piridinilbisoxamato
HEtpmo	etil-ésterpirimidiniloxamato
I	Intensidade de magnetização
J	Constante de acoplamento
JAF	Constante de acoplamento antiferromagnética
JF	Constante de acoplamento ferromagnética
K	Kelvin

MM	Massa molecular
MOF	Molecular Framework
Oe	Orsted
Opba	Orto-fenilenobisoxamato
Ox	Oxalato
P	Permeabilidade Magnética
p-NPNN	para-Nitrofenil Nitronil Nitróxido
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SMM	Single-Molecule Magnet
S	Spin
T	Temperatura
Tc	Temperatura de Curie
TN	Temperatura de Neèl
THF	Tetrahidrofurano

RESUMO

Neste trabalho foram obtidos quatro novos precursores de Cu(II) inéditos que podem ser empregados como blocos construtores na síntese de magnetos moleculares. Partindo-se do ligante H₂Et₂mpyba (meta piridil bis oxamato) obteve-se quatro novos precursores, os complexos Na₂[Na₄Cu₂(mpyba)₂(Cl)₂]·10H₂O (2a), {(CH₃)₄N}[Cu₂(mpyba)₂(H₂O)₂]·H₂O (2b), e {[(CH₃)₄N]₄[K₂Na₂Cu₄(mpyba)₄]}·3H₂O (2c). A partir da hidrólise básica do ligante HEtpmo (2-pirimidil oxamato) obteve-se o polímero de coordenação {[(CH₃)₄N]₄[Cu(C₂O₄)₂]·H₂O}_n (1a). As estruturas cristalinas dos complexos foram determinadas por difração de raios-x de monocristal, e observou-se o desenvolvimento de diferentes morfologias, como cadeias e planos bidimensionais que crescem em “zigue-zague” (complexos 1a e 2a respectivamente), o complexo 2c cristaliza na forma de metalociclos ligados por átomos de potássio e o complexo 2b se apresenta como uma unidade binuclear discreta. Foram realizadas medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura no intervalo de 300 a 2 K para os compostos obtidos, revelando acoplamento ferromagnético entre os átomos de cobre para todos os compostos estudados, com valores de constante de acoplamento J variando entre +1,14 e +7,4 cm⁻¹.

ABSTRACT

In this work was obtained four new Cu(II) precursors that could be employed as building blocks in the synthesis of new molecular magnets. Using the ligand H₂Et₂mpyba, was obtained the compounds Na₂[Na₁₀Cu₂(mpyba)₂(Cl)₂]·10H₂O (2a), {[(CH₃)₄N]₄[Cu₂(mpyba)₂(H₂O)₂]·H₂O} (2b), {[(CH₃)₄N]₄[K₂Na₂Cu₄(mpyba)₄]·3H₂O} (2c). Through the hydrolysis in basic medium of the ligand HEtpmo (2-pirimidil oxamato) was obtained the coordination polymer {[(CH₃)₄N]₂[Cu(C₂O₄)₂]·H₂O}_n (1a). The crystalline structures was determined by x-ray diffraction, and we could note different structural morphologies as “zig-zag” chains and bidimensional planes (complexes 1a and 2a), metallocycles bounded through potassium atoms (complex 2c) and discrete binuclear unit (complex 2b). The magnetic susceptibilities measurements was carried in the temperature range of 300 – 2 K, and the measures indicates an ferromagnetic coupling between the copper atoms for all the compounds studied, with the values of exchange constant varying between +1,14 and +7,4 cm⁻¹.

1) INTRODUÇÃO

O Magnetismo: Aspectos Históricos

O magnetismo é uma propriedade da matéria que vem fascinando a humanidade através dos séculos. Os primeiros relatos da observação de compostos exibindo propriedades magnéticas datam da Grécia antiga, em relatos sobre uma “pedra que continha alma de procedência divina” devido à sua capacidade em atrair pequenos pedaços de objetos metálicos, e que hoje sabemos se tratar da magnetita (Fe_3O_4).

O primeiro estudo sobre experimentos na área de magnetismo é intitulado *De Magnete* publicado no ano de 1600 pelo cientista inglês William Gilbert, o qual é considerado o pai do magnetismo. Gilbert foi o primeiro a aplicar métodos científicos no estudo do magnetismo. Através de observações sobre a variação da direção do momento de dipolo magnético sobre a superfície de uma esfera maciça de magnetita quando medida em vários pontos da superfície terrestre, Gilbert conseguiu identificar a origem da força magnética que forçava a agulha de uma bússola a se alinhar com a própria Terra. Essas observações levaram Gilbert a inferir que o Planeta Terra seria um grande magneto (CULLITY; GRAHAM, 2009).

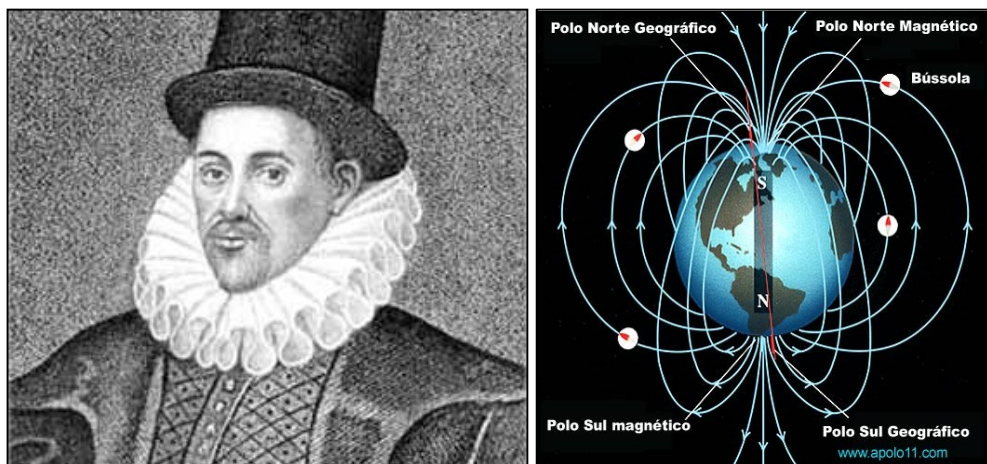


Figura 1.1 – (esquerda) Foto de William Gilbert; (direita) representação dos polos magnéticos e geográficos da Terra.

Os materiais magnéticos ocupam lugar de destaque no cenário socioeconômico mundial devido às suas diversas aplicações em tecnologia e dispositivos eletrônicos. Os aparelhos eletrônicos que usam dispositivos magnéticos já fazem parte do cotidiano de grande parte da população mundial e o mercado envolvendo materiais magnéticos, dispositivos de armazenamento de memória, sensores e outros dispositivos magnéticos movimentam cerca de 30 bilhões de dólares por ano. A figura 1.2 mostra como é dividido o mercado de materiais magnéticos, baseado nos seus tipos e coercividades:

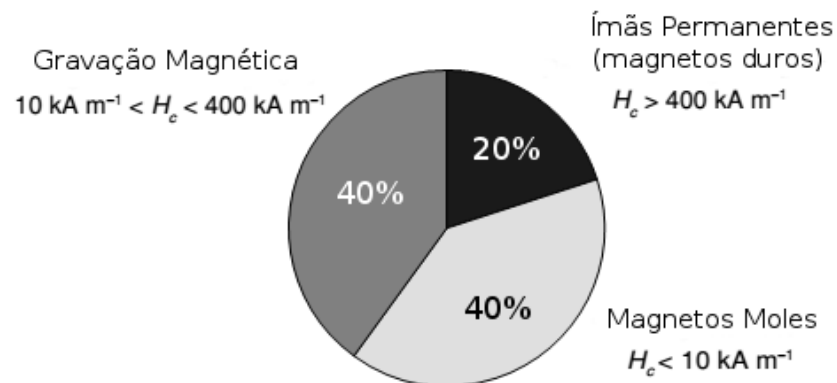


Figura 1.2 - Alguns tipos de materiais magnéticos e a sua participação no mercado.

Os materiais magnéticos mais utilizados exibem altos momentos magnéticos à temperatura ambiente, e geralmente, são ímãs baseados em ligas metálicas e óxidos. Os discos e fitas utilizados em gravação magnética são constituídos do material magnético na forma de filme depositado em uma matriz rígida ou flexível, dependendo do tipo de material. Os discos rígidos de memória magnética geralmente utilizam filmes finos de uma liga de Co-Pt. Os sistemas de leitura de cartões magnéticos utilizam ligas metálicas de Fe-Co ou ligas baseadas em Mn na leitora e ligas de Fe-Ni ou Fe-Co na gravadora. Estes constituem exemplos de magnetos em gravação magnética. No setor de magnetos duros e ímãs permanentes, se destacam as ferritas $\text{Ba}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ e $\text{Sr}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, largamente empregadas como ímãs de geladeira, em motores e em sensores. (COEY, 2010)

O Magnetismo: Aspectos teóricos

Tipos de comportamento magnético

Quando uma substância é colocada na presença de um campo magnético externo H , podemos definir que:

$$B = H + 4\pi I \quad (1)$$

Sendo B a indução magnética ou densidade de linhas de força que atuam na substância e I a intensidade da magnetização por volume. Dividindo a eq. 1 por H , temos:

$$P = 1 + 4\pi k \quad (2)$$

Temos que $B/H = P$, a permeabilidade magnética do material, e k a susceptibilidade magnética por volume, sendo P e k considerados grandezas adimensionais. Geralmente a susceptibilidade magnética é expressa em termos do número de mols (susceptibilidade magnética molar), que é dada por:

$$\chi_M = \frac{k}{\rho} \cdot MM \quad (3)$$

Onde ρ é a densidade g.cm^{-3} e MM é a massa molecular do material. A susceptibilidade magnética molar é expressa em $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$ (unidades do sistema cgs). Portanto, em termos da permeabilidade e de sua susceptibilidade magnética, quando um material exhibe $P < 1$, por consequência, χ também é menor que 1 e diz-se que tal material é diamagnético; quando $P > 1$, o valor de χ também é maior que 1 e diz-se que tal material é paramagnético (EARNSHAW, 1968).

Quando um material diamagnético é colocado na presença de um campo magnético, este produz um fluxo magnético na direção oposta ao campo aplicado, causando uma redução na densidade de linhas de fluxo magnético no seu interior. Esse comportamento é típico de substâncias que não possuem elétrons desemparelhados em sua estrutura eletrônica. O diamagnetismo independe da magnitude do campo aplicado e da temperatura. Já quando um material paramagnético é exposto a um campo magnético externo, ele produz um fluxo na direção do campo aplicado, havendo assim um aumento na densidade de linhas de fluxo magnético no interior do material. Este comportamento é típico de substâncias que contém elétrons desemparelhados em sua estrutura eletrônica. O paramagnetismo também independe da magnitude do campo aplicado, porém é fortemente dependente da temperatura. A figura 1.3 ilustra o comportamento de materiais diamagnéticos e paramagnéticos:

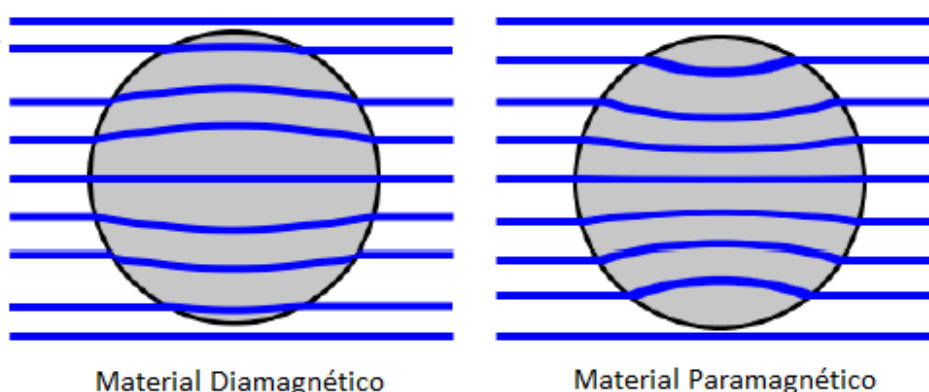


Figura 1.3 - Linhas de fluxo magnético atuando em um material diamagnético e em um material paramagnético

Dentre os materiais paramagnéticos, podemos citar como subclasses dos mesmos os materiais antiferromagnéticos, ferromagnéticos e ferrimagnéticos. Esses comportamentos se originam de fenômenos cooperativos que se ocorrem quando centros paramagnéticos dentro de uma mesma substância interagem entre si.

O antiferromagnetismo é o tipo de comportamento magnético mais comum entre os materiais, e ocorre quando dipolos magnéticos vizinhos

interagem entre si adotando configuração antiparalela, não havendo uma resultante de momento de dipolo magnético. Nos materiais antiferromagnéticos a susceptibilidade magnética é ligeiramente menor que a dos paramagnéticos e dependentes da temperatura, mas não necessariamente da magnitude do campo magnético aplicado.

O comportamento ferromagnético é mais raro e se origina quando centros paramagnéticos vizinhos interagem entre si adotando configuração paralela, havendo uma resultante de momento de dipolo magnético positivo e que se mantém mesmo quando o campo magnético externo é retirado. Nestes casos o valor da susceptibilidade pode ser bem alto e essa grandeza é dependente tanto da temperatura quanto da magnitude do campo magnético aplicado.

O ferrimagnetismo ocorre em sistemas onde centros paramagnéticos vizinhos interagem adotando conformação antiparalela, se alinhando todos na mesma direção, porém não no mesmo sentido, havendo assim, uma resultante de momento de dipolo magnético. Podem apresentar altos valores de susceptibilidade magnética, sendo esta dependente da temperatura e da magnitude do campo magnético aplicado. (MABBS; MACHIN, 1973)

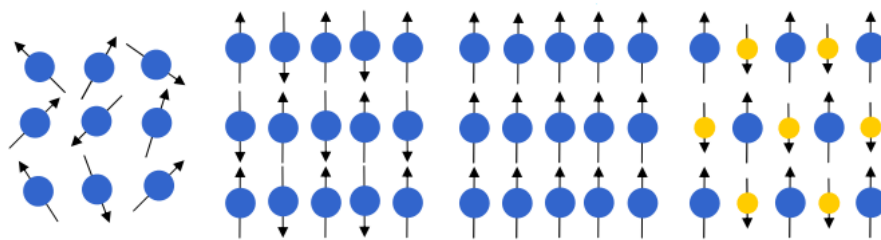


Figura 1.4 - (Da esquerda para a direita): Representação do ordenamento magnético em um paramagneto, um antiferromagneto, um ferromagneto e um ferrimagneto.

A Lei de Curie

A dependência da susceptibilidade magnética em função da temperatura é diferente para cada tipo de comportamento magnético. No fim do século XIX, estudando o efeito da temperatura nas propriedades magnéticas dos materiais, Pierre Curie descobriu que a susceptibilidade

magnética é inversamente proporcional à temperatura, propondo, como mostrado na equação 4:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (4)$$

Sendo C conhecida como constante de Curie (expressa em Kelvins), e é própria para cada material. A lei de Curie é válida quando as interações intermoleculares dos materiais são desconsideradas. Quando as interações intermoleculares passam a ser consideradas, o termo T é substituído por (T - θ) e a lei de Curie passa a ser a Lei de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{(T - \theta)} \quad (5)$$

onde o termo θ é a constante de Curie-Weiss (expressa em Kelvins).

Com a diminuição da temperatura, a energia térmica dos átomos tende a diminuir, o que causa uma diminuição na randomização dos dipolos magnéticos dos materiais, até que se atinge uma temperatura em que ocorre uma transição de ordenamento magnético, de paramagnética para ferro-, ou antiferromagnética. A temperatura onde ocorre essa transição de ordenamento magnético é chamada de Temperatura crítica (T_c), sendo que para os materiais ferromagnéticos a T_c é chamada de Temperatura de Curie e para os materiais antiferromagnéticos é denominada temperatura de Néel

(T_N). Essa mudança no ordenamento magnético pode ser observada numa curva de χ_M em função da temperatura (CARLIN, 1986):

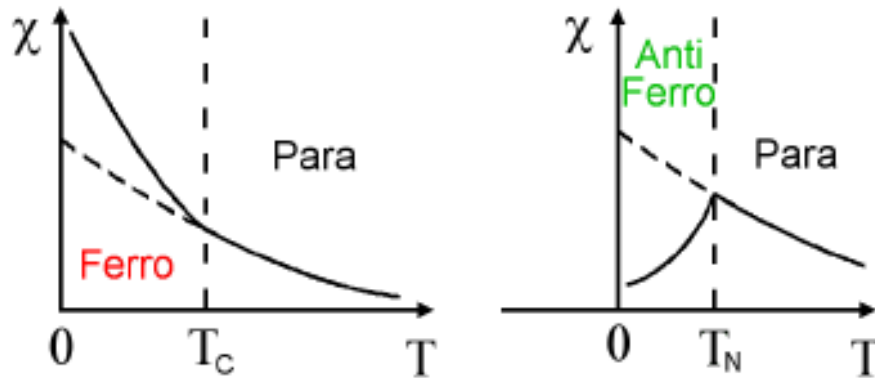


Figura 1.5 – Curva χ versus T para um material ferromagnético (esquerda) e para um material antiferromagnético (direita).

Mais usualmente a dependência de χ com a temperatura é representada numa curva de $\chi_M T \times T$, pois este tipo de curva ilustra mais claramente a diferença no comportamento térmico de amostras ferro-, antiferro- e ferrimagnéticas, como mostrado na figura 1.6:

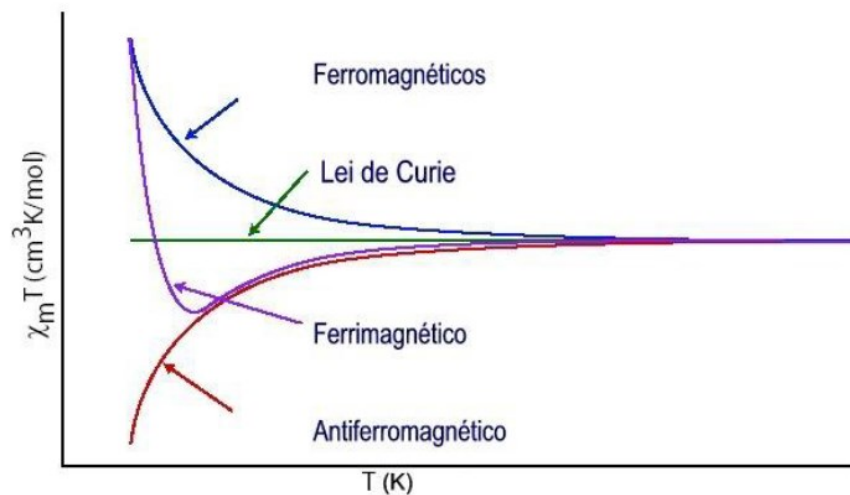


Figura 1.6 - Curvas $\chi_M T$ versus T .

Interações de Troca em dímeros

Talvez um dos aspectos mais interessantes dos estudos em magnetoquímica seja a interação magnética entre dois centros metálicos. Os exemplos de dímeros mais comuns são os de complexos de Cu(II), tendo cada um um elétron desemparelhado. Sendo $E(S=0)$ e $E(S=1)$ as energias correspondentes a estes estados, a constante de acoplamento magnético J entre os centros metálicos pode ser definido como $J = E(S=0) - E(S=1)$, como mostrado no esquema abaixo (KAHN, 1993):

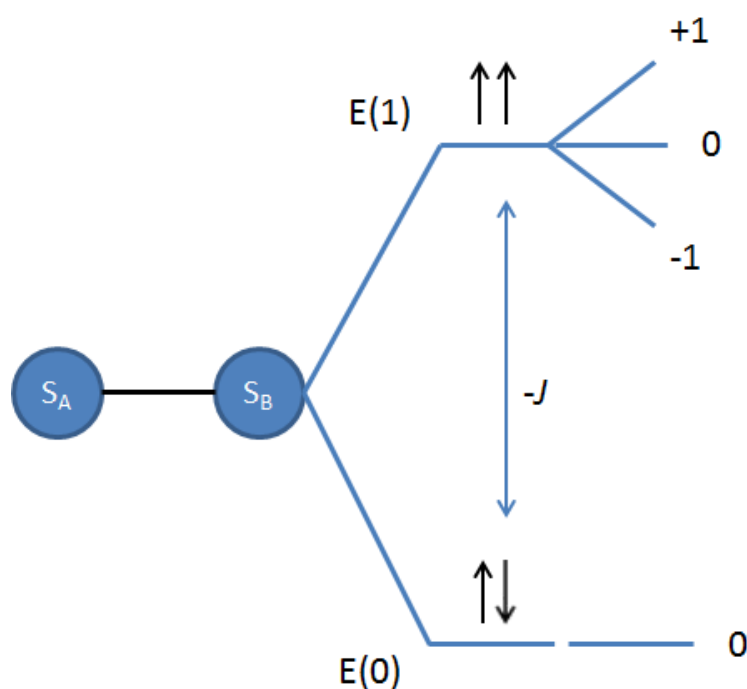


Figura 1.7 – Níveis energéticos para os estados singlete e tripleto em um dímero de Cu(II)

Quando o estado fundamental para um sistema é o estado singlete ($S = 0$), o valor de J é negativo, e a interação resultante é antiferromagnética, e quando o estado fundamental é estado tripleto ($S = 1$) o valor J é positivo e a interação resultante é ferromagnética. As situações onde ocorrem acoplamentos ferromagnéticos em complexos binucleares de Cu(II) são muito raras, sendo que cerca de 95% dessa classe de compostos apresentam interações antiferromagnéticas.

Aplicando a fórmula de Van Vleck para o dímero mencionado acima, a susceptibilidade magnética pode ser calculada por:

$$\chi = \frac{2 N g^2 \beta^2}{k T (3 + e^{-J/kT})} \quad (6)$$

Esta expressão foi deduzida pela primeira vez por Bleaney e Bowers (BLEANEY; D., 1952) quando estudavam o comportamento magnético do acetato de Cu(II) frente a um campo magnético aplicado. A figura 1.8 mostra as curvas de susceptibilidade magnética em função da temperatura para as hipóteses de J maior, menor e igual a zero.

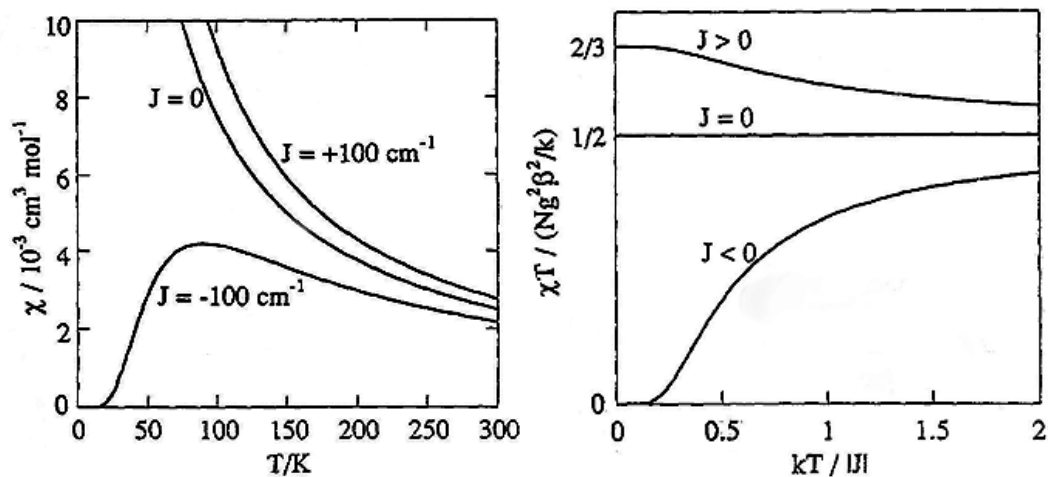


Figura 1.8 – (Direita) Curvas χ versus T ; (Esquerda) Curvas χ versus kT

Na curva à esquerda, para $J < 0$, os valores de susceptibilidade magnética apresentam um máximo e então decrescem até zero quando a temperatura se aproxima de zero, devido ao fato de às baixas temperaturas somente o estado fundamental diamagnético está termicamente populado. Um máximo na curva de $\chi = f(T)$ é característico de interações antiferromagnéticas. Já na curva de $\chi = f(T)$ para os valores para $J > 0$ observa-se um comportamento muito semelhante com a curva com valores de $J = 0$. A melhor maneira de se indicar uma interação ferromagnética neste caso é obter a curva de χT versus kT . Para $J = 0$, os valores de χT permanecem constantes, enquanto para $J > 0$, quando a temperatura diminui os valores de

χT aumentam devido à diminuição da população do estado excitado diamagnético, aumentando a população no estado fundamental tripleto indicando um platô na curva de χT versus kT .

Modelos de interação magnética em materiais moleculares

O comportamento magnético é representado por um Hamiltoniano mecânico quântico H , que a descreve a energia e a dinâmica do acoplamento J entre os spins eletrônicos i e j . A representação mais simples para esse hamiltoniano é Hamiltoniano de Hisenberg, que descreve a interação entre os dois spins, é dado por:

$$H = - \sum_{i,j} 2J S_i S_j \quad (7)$$

Onde \sum_{ij} indica a soma sobre todos os pares eletrônicos adjacentes, independentemente da direção (x , y ou z) dos sítios magnéticos mais próximos, e $S_i \cdot S_j$ é o produto escalar entre os dois spins i e j .

A constante de troca J é usualmente uma boa representação para materiais que as unidades portadoras de spin são de elementos leves. Por isso, a anisotropia magnética pode ser introduzida devido ao acoplamento spin-órbita de alguns metais de transição ou de íons terras-raras. Nestes casos, o Hamiltoniano é definido como:

$$H = \sum_{ij} [2J_{ij} (S_{iz} S_{jz} + \gamma (S_{iy} S_{jy} + S_{ix} S_{jx}))] \quad (8)$$

Onde γ representa a contribuição relativa dos componentes x e y do spin. O hamiltoniano isotrópico de Heisenberg (eq. 1) é obtido quando $\gamma = 1$, ou seja, os valores de J são os mesmos para os spins i e j independentemente das suas componentes x e y . Para $\gamma = 0$, há a contribuição apenas da componente z do momento de spin, o que representa spins do tipo Ising. Já para valores de γ muito maiores que 1, adota-se o modelo de spin "XY" ou 2D, onde as componentes x e y tem grande contribuição para o momento de spin total.

A equação 8 é amplamente usada para o estudo do fenômeno magnético em sistemas cristalinos. Muitos sistemas magnéticos moleculares apresentam anisotropia magnetocristalina, então o Hamiltoniano que descreve as interações magnéticas presentes nesses sistemas é modificado para incluir estes efeitos de desordem. Incorporando esses fatores, o Hamiltoniano de Heisenberg fica:

$$H = - \sum_{ij} 2J_{i,j} (S_i \cdot S_j) - D_r \sum_i (n_i \cdot S_i)^2 - D_c \sum_i (N_i \cdot S_i)^2 - g\mu_B \sum_i H \cdot S_i \quad (9)$$

O primeiro termo da equação representa a interação de troca, o segundo termo representa a anisotropia magnética (onde D_r é a media da força da anisotropia uniaxial, n_i é um vetor unitário que determina a direção da anisotropia local), o terceiro termo é a constante de anisotropia magnética (D_c é a magnitude da anisotropia uniforme e N_i é o vetor unitário que aponta para a direção arbitrária fixada pela constante de anisotropia) e o quarto termo é o efeito Zeeman, que representa a interação dos spins com um campo magnético H aplicado.

O vetor N_i no terceiro termo da equação caracteriza o modelo magnético como um modelo de spin de componente N vetorial, (ou modelo N vetorial). O vetor N determina a dimensionalidade do spin magnético, que, sendo que de acordo com o valor de N os modelos magnéticos podem ser classificados como modelos Ising ($N = 1$), modelos XY ($N = 2$) e modelos Heisenberg ($N = 3$). A dimensionalidade de spin não deve ser confundida com a dimensionalidade estrutural (d), como por exemplo, os modelos Ising, com $N = 1$, compreendem tanto estruturas com morfologias de cadeia ($d = 1$), filmes finos ($d = 2$) e estruturas tridimensionais ($d = 3$).

Se o valor de J é muito alto em uma única direção em relação às outras duas direções perpendiculares (por exemplo, ao longo de uma cadeia de moléculas), tem-se que este material é um magneto unidimensional. Segundo o modelo descrito, as cadeias unidimensionais isoladas estabelecem interações apenas com os sítios magnéticos vizinhos mais próximos e não apresentam ordenamento ferro- ou antiferromagnético de longo alcance. Porém, em materiais reais alguns acoplamentos podem ocorrer entre cadeias

vizinhas, o que pode conduzir a ordenamento magnético a longo alcance à baixa temperatura.

A constante de acoplamento J descreve o tipo de acoplamento magnético entre dois spins. Porém, ao contrário da temperatura crítica T_c que é diretamente determinada, o valor de J é obtido do modelo matemático que descreve a interação magnética entre os spins.

O Magnetismo Molecular

O magnetismo molecular pode ser descrito como o ramo da pesquisa científica que projeta e sintetiza materiais moleculares com propriedades magnéticas pré-determinadas (VERDAGUER, 2001), estudando as propriedades magnéticas de moléculas isoladas ou de associações de moléculas, sendo que essas moléculas ou associações podem exibir um ou vários centros metálicos podendo ser obtidas na forma de cristais moleculares que interagem fracamente entre si ou na forma de sistemas estendidos, onde cada entidade molecular atua como um “bloco construtor”. (CLEMENTE-LEÓN; CORONADO; LÓPEZ-JORDÀ, 2010; TERCERO et al., 2002)

O surgimento da área de magnetismo molecular pode ser datado do fim dos anos 70 com a tentativa de se obter ferromagnetos orgânicos à temperatura ambiente utilizando moléculas orgânicas como blocos construtores, criando compostos que exibiriam propriedades condutoras parecidas com as dos metais. Porém descobriu-se que a obtenção de moléculas orgânicas com ordenamento ferromagnético à temperatura ambiente era muito mais difícil de ser alcançada do que, por exemplo, de condutores e semicondutores orgânicos, e hoje mais de trinta anos depois esse objetivo ainda não foi alcançado (GATTESCHI et al., 2008).

A tentativa de se obter ferromagnetos à temperatura ambiente não se restringiu apenas a moléculas orgânicas e se estendeu a compostos de coordenação, nanocompósitos e outros tipos de sistemas (CORONADO; DUNBAR, 2009). Esse objetivo tem incentivado a colaboração entre profissionais de diferentes áreas de pesquisa, o que caracteriza o Magnetismo Molecular como uma área multidisciplinar. Estando nesse ponto de intersecção entre várias áreas de pesquisa, tem se observado intensa

atividade nesse ramo devido à grande importância dos materiais magnéticos no desenvolvimento tecnológico atual, mobilizando pesquisadores das áreas de química orgânica, inorgânica, química teórica, química de materiais, físico-química, física e outras.

Sendo assim esta área de pesquisa visa o uso racional de estratégias sintéticas ou o uso de técnicas de química supramolecular para maximizar a interação entre blocos construtores vizinhos (GATTESCHI et al., 2009), e assim obter sistemas com ordenamento magnético a temperaturas críticas (T_c) elevadas mediante a automontagem de unidades discretas paramagnéticas, tanto inorgânicas quanto puramente orgânicas (MROZI; MROZIŃSKI, 2005; ROQUES et al., 2007).

A classe de radicais nitronil nitróxido ocupa um lugar de destaque no desenvolvimento do magnetismo molecular (CHAVAN; YAKHMI; GOPALAKRISHNAN, 1995). Os compostos derivados do radical nitronil nitróxido estão entre os mais empregados como blocos construtores de magnetos moleculares, tanto em sistemas puramente orgânicos quanto para redes metalorgânicas (KAHN et al., 2000; NAGASHIMA; YOSHIOKA; INOUE, 2001). Pode-se destacar como exemplos de compostos puramente orgânicos a família dos p-nitrofenil nitronil nitróxidos (p-NPNN) descritos por P. Allemand e colaboradores (ALLEMAND et al., 1991) e Kinoshita (KINOSHITA, 1999). O p-nitrofenil nitronil nitróxido cristaliza em quatro formas polimórficas diferentes, as formas ortorrômbicas β e β_h , α -monoclínica e γ -triclínica. Todas as formas polimórficas do p-NPNN apresentam interações ferromagnéticas intermoleculares, as formas α , β e β_h com temperatura crítica de 3 K e a forma γ com temperatura de bloqueio de 0,65K (TAMURA et al., 1991).

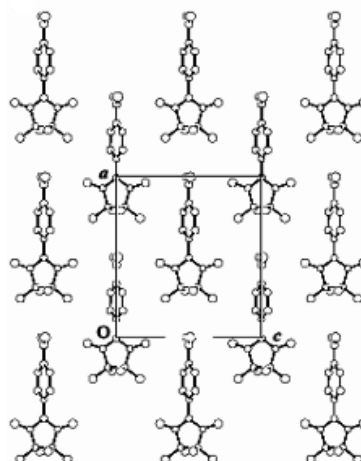
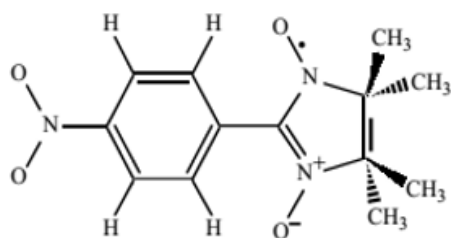


Figura 1.9 - (Esquerda) Radical *p*-nitrofenil nitronil nitróxido; (Direita) Empacotamento da fase cristalina β do radical *p*-nitrofenil nitronil nitróxido

Quanto ao emprego dos radicais nitronil nitróxido em redes metalorgânicas pode-se destacar o trabalho de Stumpf e colaboradores (STUMPF et al., 1993) na síntese do composto $(rad)_2Mn_2[Cu(opba)]_3(DMSO)_2 \cdot 2H_2O$, onde rad^+ = 2-(4-piridina)-4,4,5,5,-tetrametilimidazonlina-1-oxil-3-óxido e opba = ortofenileno(bis)oxamato. Este composto apresenta três espécies portadoras de spin: os átomos de Cu(II) e Mn(II) que estão acoplados antiferromagneticamente através da ponte oxamato e os radicais rad^+ que ligam os átomos de Cu(II) uns aos outros formando cadeias Cu-rad. A morfologia do composto consiste em planos hexagonais formados por unidades Cu_6Mn_6 empilhados e entrelaçados entre si (figura 1.10). Esse tipo de arranjo confere à estrutura ordenamento ferrimagnético com temperatura de bloqueio de 22,5 K.

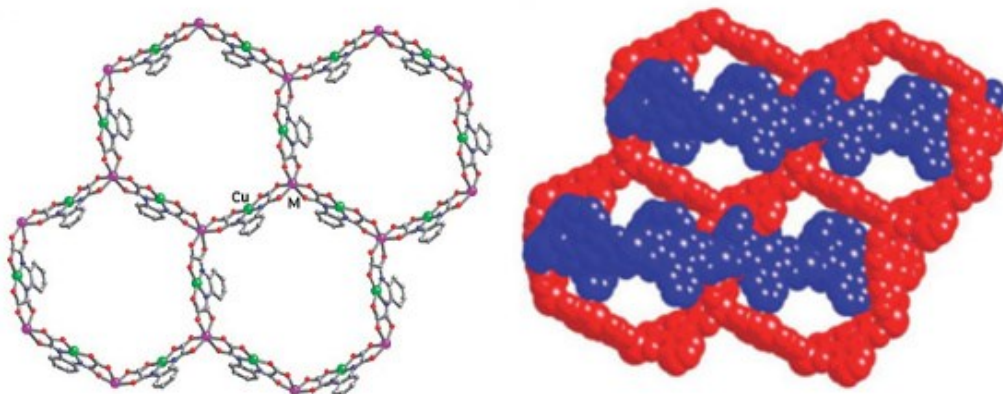


Figura 1.10 - Representação dos planos entrelaçados formados por unidades Cu_6Mn_6

Outra classe de compostos que oferece grande versatilidade na construção de sistemas magnéticos moleculares é a do ligante cianeto $[C\equiv N]^-$. Os complexos hexacianometalatos $[M(C\equiv N)_6]^{y-}$, também chamados de “análogos do azul da prússia” têm este nome devido à coloração azul intensa do primeiro exemplo de complexo com esse ligante que teve a sua estrutura determinada por Ludi e Guidel (GIIDEL; STUCKI; LUDIBSC, 1972). Os análogos do azul da prússia constituem uma família de complexos do sistema cúbico do tipo $C_nA_p[B(CN)_6]_q \cdot xH_2O$, onde A ocupa todos os centros e vértices das faces, as unidades $[B(CN)_6]$ estão localizados nos sítios octaédricos e C é um cátion monovalente que pode estar inserido em parte dos sítios tetraédricos da estrutura.

Essa classe de compostos se torna muito interessante do ponto de vista de química de coordenação, podendo ligar diferentes íons metálicos entre si e por ser capaz de transmitir interações magnéticas entre centros metálicos paramagnéticos quando atua como ponte e por poder estabelecer interações via orbitais nas três direções do espaço.

Os análogos do azul da prússia da primeira série de transição constituem uma das mais interessantes classes de magnetos moleculares tridimensionais. Os análogos com Cr e V apresentam altas temperaturas críticas, $T_c = 376$ K para o complexo $KV^{II}-[Cr^{III}(CN)_6]$ (HATLEVIK et al., 1999) e $T_c = 375$ K para o complexo $K_{0.058}V^{II/III}[Cr^{III}(CN)_6]-(SO_4)_{0.058} \cdot 0.93H_2O$. Também para outros sistemas pode se induzir a magnetização por influências

externas, podendo controlar a magnetização por fotoindução (fig 1.11) , por aplicação de pressão (CORONADO et al., 2005) ou temperatura (SATO; TAO; ZHANG, 2007).

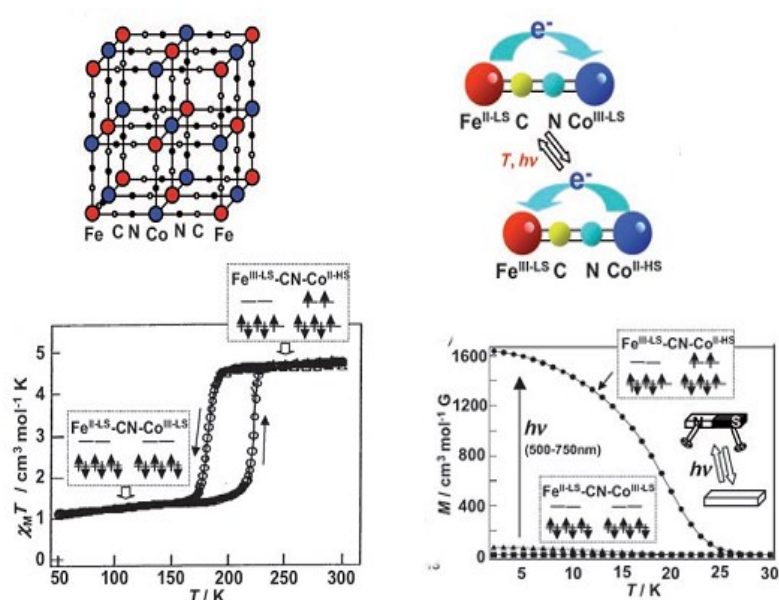


Figura 1.11 a) Estrutura de um análogo do azul da prússia de Fe e Co; b) Transferência de carga metal-metal foto-e termicamente induzida; c) Curvas de $\chi_M T \times T$ para o análogo FeCo em situação de spin baixo e spin alto; d) Curva mostrando magnetização fotoinduzida

Como um dos principais compostos de materiais magnéticos moleculares podemos citar o cluster de Mn, $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$, em trabalho publicado por Sessoli e colaboradores (SESSOLI et al., 1993) que descreve uma molécula com oito átomos de Mn(III) e quatro átomos de Mn(IV) ligados entre si por pontes oxo e pontes acetato acoplados antiferromagneticamente, resultando num estado de spin $S = 10$ no seu estado fundamental com temperatura de bloqueio de 3 K (Figura 1.12). À baixas temperaturas o momento magnético de spin resultante do Mn_{12}Ac passa por uma barreira energética de reorientação à sua direção original fazendo com que a relaxação entre os níveis de energia compreendidos entre $+S$ e $-S$ seja muito lenta.

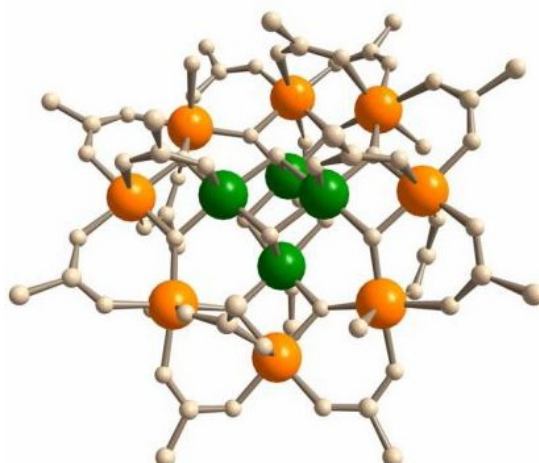


Figura 1.12 - Cluster Mn₁₂Ac. [os círculos amarelos representam átomos de Mn(III) e os círculos verdes representam átomos de Mn(IV)]

No intuito de se obter novos materiais com ordenamento magnético à altas temperaturas utiliza-se uma estratégia sintética denominada *bottom-up*, que reside na construção de sistemas com nuclearidade e dimensionalidade crescente através da auto-organização de unidades moleculares discretas conhecidas como blocos construtores (HORSCH; LAMM; GLOTZER, 2003). Pensando mais estritamente no magnetismo como função supramolecular, o objetivo final reside em usar complexos de metais de transição como blocos inorgânicos básicos para a preparação de materiais moleculares que exibam propriedades físicas e químicas melhoradas em relação a seus precursores. As estratégias *bottom-up* surgiram como uma alternativa às técnicas de miniaturização clássicas para a obtenção de materiais em escala nanométrica e se baseiam na habilidade de certos grupos de moléculas conseguirem se auto-organizar formando estruturas supramoleculares.

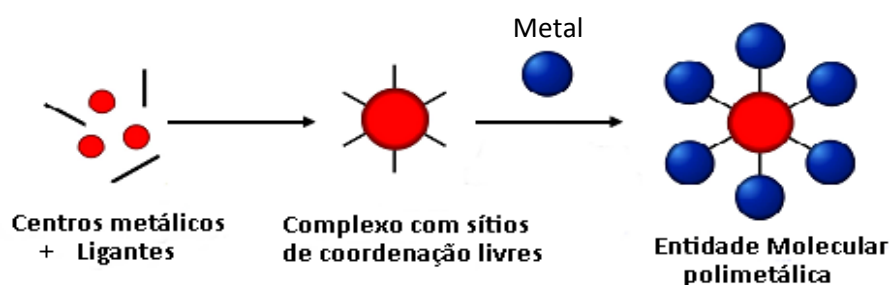


Figura 1.13 –Esquema ilustrativo da Estratégia de Síntese Bottom-Up

Mais atualmente, o design de sistemas que exibem propriedades magnéticas e alta porosidade vêm ganhando destaque, visto que estes sistemas exibem alta eficiência em separação seletiva, como precursores de novos catalisadores (MAHATA; SANKAR; NATARAJAN, 2005), na relaxação lenta da magnetização (FELTHAM et al., 2011), no armazenamento de gases (GUILLOU et al., 2006) e por apresentarem propriedades ópticas (ZHAO et al., 2005). No entanto, à medida que se aumenta a porosidade da entidade hospedeira, diminui-se a solubilidade da mesma, o que torna difícil a obtenção de cristais para a determinação da estrutura cristalina dos complexos por difração de Raios-X de monocristal. Em geral a porosidade necessita de ligantes em ponte com espaçadores orgânicos grandes que sejam capazes de ligar os íons metálicos individuais ou unidades metálicas polinucleares resultando em uma estrutura metalo-orgânica reticular aberta denominada de “Metal-Organic Framework” (MOF) (TELFER, 2010).

Dentro deste contexto e com a finalidade de obter sistemas que apresentem interações magnéticas entre unidades paramagnéticas separadas, é necessário utilizar ligantes que formem pontes entre os centros metálicos e que sejam capazes de transmitir estas interações a longa distância e, ainda, selecioná-los adequadamente, caso seja necessário o controle da nuclearidade dos sistemas. Feitas as escolhas apropriadas, primeiramente são obtidas unidades portadoras de spin denominadas “blocos construtores” ou “complexo-como-ligante”, ou seja, precursores na obtenção de sistemas magnéticos moleculares como clusters de coordenação discretos (0D), assim como cadeias (1D), planos (2D), ou os polímeros de coordenação infinitos (3D), também conhecidos como Metal-Organic Frameworks (MOFS)

ou *Metal-Organic Coordination Networks* (MOCNs) (MAS-BALLESTÉ et al., 2009; PARDO et al., 2008).

Ligantes do tipo oxamato tem sido amplamente empregados na síntese de complexos e de sistemas estendidos utilizando a estratégia sintética *bottom-up*. Estes ligantes podem atuar de maneira bis-bidentada ligando centros metálicos em ponte (KAHN, 2000), e variando-se as condições reacionais (estequiometria metal-ligante, solventes, temperatura) pode se conseguir sistemas com diferentes arquiteturas moleculares, e variando a natureza do grupo R pode se conseguir propriedades adicionais, como estruturas porosas utilizadas na adsorção seletiva de gases (DUL et al., 2010). Dentre os ligantes do tipo oxamato, um dos mais estudados é o ligante opba (o-fenilienobisoxamato) devido à variedade de arquiteturas moleculares que se podem obter variando-se as condições reacionais, como a estequiometria metal-ligante, solvente ou pH do meio reacional.

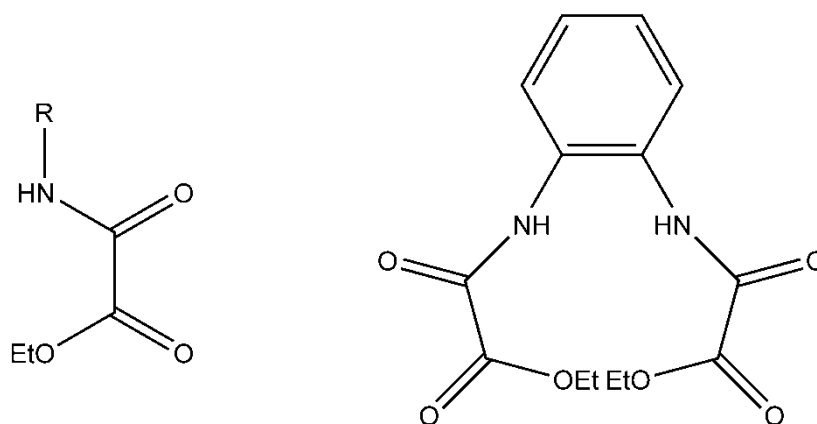


Figura 1.14 (esquerda) Ligante do tipo oxamato; (direita) Ligante opba.

Tomando como exemplo o complexo $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$, o mesmo pode atuar como um bloco construtor e se coordenar a outros dois centros metálicos. Reagindo o complexo $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ com íons $\text{Mn}(\text{II})$ na proporção 1:1, foi obtido um o composto unidimensional $\text{MnCu}(\text{opba})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot \text{DMSO}$ (STUMPF et al., 1993b) (fig 1.14), que apresenta ordem magnética à 5K. Substituindo-se o $\text{Mn}(\text{II})$ por $\text{Co}(\text{II})$, obteve-se a cadeia $[\text{CoCu}(\text{opba})(\text{DMSO})_3]_n$ (PEREIRA et al., 2005), que apresentou sinergia entre propriedades magnéticas e ópticas. Fazendo-se a reação do precursor $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ e os íons de metais de transição na proporção estequiométrica de 3:2, foram obtidos compostos

bidimensionais com interações magnéticas entre Cu(II)-Mn(II), Cu(II)-Fe(II) e Cu(II)-Co(II) (GUEDES et al., 2010). A temperatura de transição da fase paramagnética para a fase ordenada ferrimagnética nestes compostos varia entre 12 e 40 K.

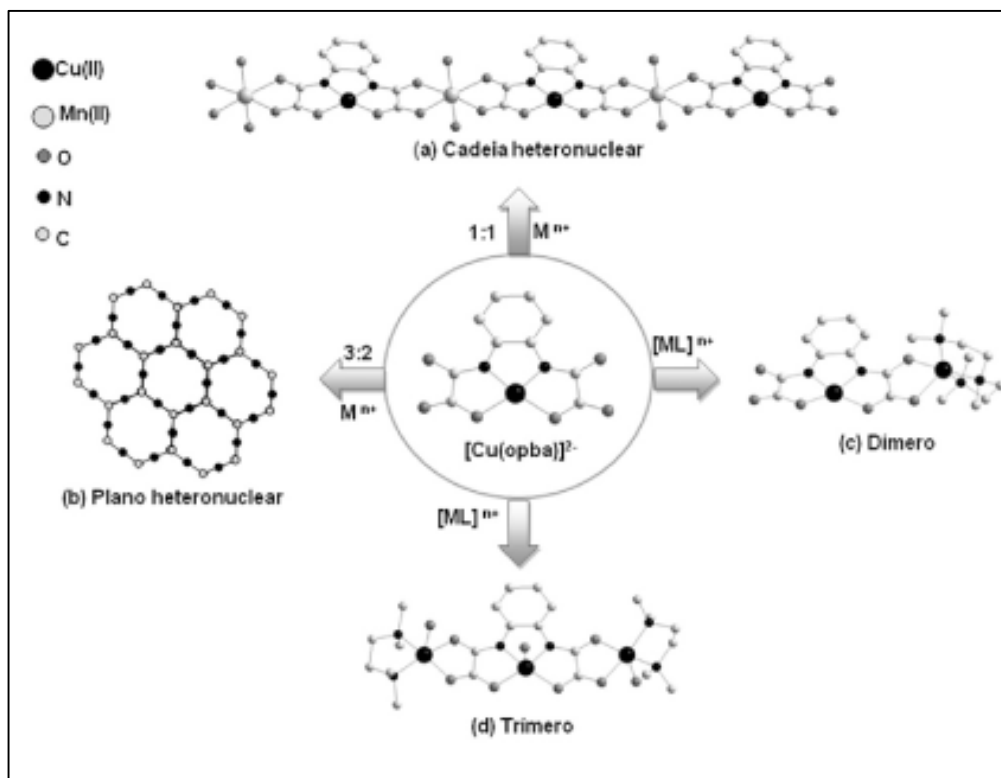


Figura 1.15 - Versatilidade de Estruturas obtidas com o ligante opba.

2) OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo geral a obtenção racional de novos compostos de coordenação de Cu(II) baseados nos ligantes H₂Et₂mpyba e HEtpmo, os quais poderão ser empregados como blocos construtores de sistemas magnéticos moleculares.

Além da obtenção dos compostos visa-se a caracterização estrutural e magnética dos mesmos, estabelecendo uma correlação entre estrutura e propriedades magnéticas exibidas.

3) TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de infravermelho foram realizados na região de 4000 a 400 cm^{-1} utilizando-se pastilhas de KBr. Utilizou-se um aparelho *PerkinElmer Precisily Spectrum 400 FT-IR/FT-FIR Spectrometer* localizado na central analítica do IQ-UFG.

Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de ressonância magnética foram obtidos utilizando em um espectrômetro *Bruker Avance III* sintonizado em 500 MHz para a frequência do H^1 , localizado no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do IQ-UFG.

Cristalização por evaporação lenta do solvente

A cristalização por evaporação lenta do solvente é o método mais simples utilizado na obtenção de monocristais para difração de raios-x. No caso da evaporação lenta coloca-se o composto de interesse em um recipiente na forma de solução e deixa-se o solvente evaporar. Quanto mais lenta a evaporação do solvente, melhor será a qualidade dos cristais obtidos e a taxa de evaporação do solvente pode ser controlada de diversas maneiras, sendo uma delas o aquecimento ou resfriamento do sistema.

Difração de Raios-X de Monocristal

Os dados de difração de raios X foram medidos após exposição à radiação $\text{MoK}\alpha$ de uma microfonte $1\mu\text{S}$ com monocromador de espelhos em multicamadas utilizando-se um difratômetro *Kappa Duo Bruker-AXS* e um detector *APEX II CCD*. Uma correção por absorção do tipo multi-scan também foi aplicada nessas amostras.

Os dados da difração de raios X foram tratados como segue: refinamento de cela e redução dos dados com os programas *Bruker SAINT* e *SADABS*; resolução das estruturas através dos métodos diretos de recuperação de fase com o programa *SHELXS-97* (SHELDRICK, 2008); refinamento dessas estruturas pelo método dos mínimos quadrados de matriz completa utilizando o quadrado dos fatores de estrutura com o programa

SHELXL-97[40]. Os programas utilizados na resolução e refinamento das estruturas reportadas nesse trabalho foram acessados por meio da interface de programas de cristalografia WinGX(FARRUGIA, 1999) (FARRUGIA, 1999). Posições fixas e parâmetros térmicos isotrópicos fixos [$U_{iso}(H) = 1,2U_{eq}(C)$] foram adotados para os átomos de hidrogênio C—H acompanhando as posições dos carbonos adjacentes. Os átomos de hidrogênio ligados a átomos de oxigênio foram localizados em mapas de densidade eletrônica calculados através de síntese de Fourier por diferença e o refinamento foi fixo de suas posições, também com parâmetros térmicos isotrópicos fixos [$U_{iso}(H) = 1,5U_{eq}(O)$]. Por fim, a análise estrutural e preparação das figuras foram feitas utilizando-se o programa MERCURY (MACRAE et al., 2008) e ORTEP-3 (FARRUGIA, 1997)

Medidas Magnéticas

As medidas de susceptibilidade magnética dos compostos obtidos foram feitas em um magnetômetro SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) localizado no *Departamento de Química Inorgânica da Universidad de València*. As análises foram realizadas no intervalo de temperatura de 300 a 1,9 K, em um Susceptômetro Quantum Design SQUID, com um campo magnético aplicado de 10^4 Oe. As correções diamagnéticas para todos os compostos foram feitas segundo os valores apresentados na tabela de Pascal (BAIN; BERRY, 2008).

4) PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Síntese dos Ligantes

Os ligantes do tipo oxamato foram sintetizados mediante uma reação de condensação direta entre as aminas aromáticas com o Cloreto de etiloxalila em THF anidro sob-refluxo. Os ligantes obtidos foram caracterizados por espectroscopia de absorção no infravermelho, análise elementar e ressonância magnética nuclear.

Síntese do ligante HEtpmo (1)

Em um balão de 250 mL adicionou-se 100 mL de THF anidro e 3,0 g (32 mmol) de 2-aminopirimidina. O sistema foi resfriado a 0°C em banho de gelo e então adicionou-se gota à gota 4,33 mL (32 mmol) de cloreto de etiloxalila dissolvidos em 20 mL THF anidro. O sistema então foi deixado sob-refluxo a 80°C em agitação vigorosa por 4 horas. Terminado o refluxo a mistura foi filtrada em papel de filtro e depois conduzida ao rotaevaporador para a retirada do solvente fornecendo um sólido branco.

Rendimento: 76%.

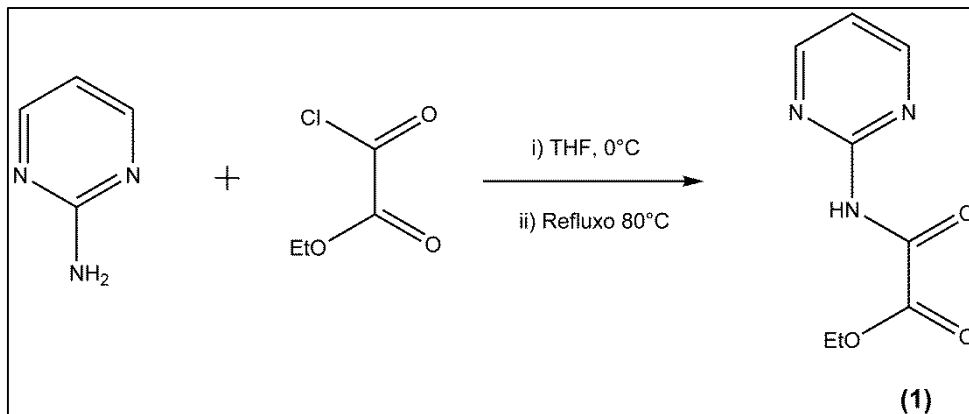


Figura 4.1 –Esquema de obtenção do ligante HEtpmo.

Síntese do ligante H₂Et₂mpyba (2)

Em um balão de 250 mL adicionou-se 80 mL de THF anidro e 3,267 g (30 mmol) de 2,6-aminopiridina. O sistema então foi resfriado a 0°C em banho de gelo e adicionou-se gota à gota 6,7 mL (60 mmol) de cloreto de etiloxalila dissolvidos em 20 mL THF anidro. O sistema então foi deixado sob-refluxo a 80°C em agitação vigorosa por 4 horas. Terminado o refluxo a mistura foi

filtrada em papel de filtro e depois conduzida ao rotaevaporador para a retirada do solvente fornecendo um sólido branco.

Rendimento: 85%.

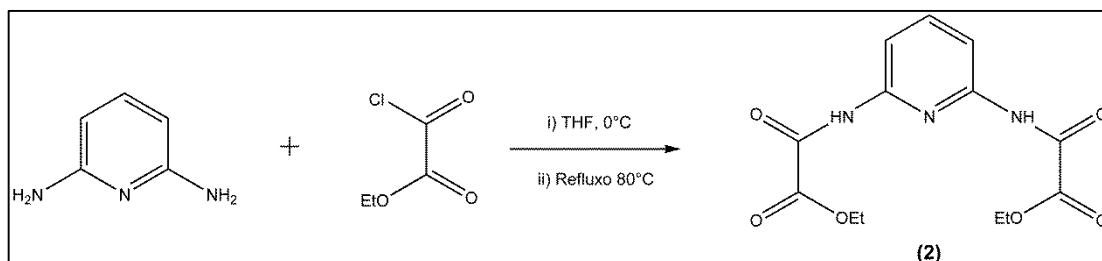


Figura 4.2 –Esquema de obtenção do ligante H_2Et_2mpyba .

Síntese dos Complexos

Síntese do Complexo $\{[(CH_3)_4N]_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot H_2O\}_n$ (1a)

Adicionou-se 0,4 mL (4,4 mmol) de hidróxido de tetrametilamônio 25% em metanol à 0,2 g (1,1 mmol) do ligante HETpmo dissolvidos em 10 mL de metanol. Deixou-se agitando por 10 minutos e em seguida adicionou-se 0,093 g (0,55 mmol) de $CuCl_2 \cdot 6H_2O$ por gotejamento, resultando em uma solução azul escura, que foi deixada para evaporação lenta do solvente e após três meses houve a formação de cristais azuis, os quais foram lavados com água gelada. Os cristais posteriormente foram caracterizados por difração de Raios-X de monocristal e por Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho.

Síntese do polímero de coordenação $Na_2[Na_4Cu_2(mpyba)_2(Cl)_2] \cdot 12H_2O$ (2a)

Adicionou-se 2,0 g (5,07 mmol) de NaOH a 0,2 g (0,63 mmol) do ligante H_2Et_2mpyba suspensos em 10 mL de água destilada. Deixou-se agitando por 10 minutos e em seguida adicionou-se 0,107 g (0,63 mmol) de $CuCl_2 \cdot 6H_2O$ por gotejamento. Após a adição de toda solução de metal não se observou a formação de precipitado, a solução resultante foi deixada em repouso para a evaporação lenta do solvente e observou-se após dois dias a formação de cristais verdes. Os mesmos foram caracterizados por difração de Raios-X de

monocristal, Espectroscopia de Absorção no Infravermelho e por medidas de Susceptibilidade Magnética.

Síntese dos complexos $\{[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_4[\text{Cu}_2(\text{mpyba})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}$ (2b) e $\{[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_4[\text{K}_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{mpyba})_4(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot\text{H}_2\text{O}\}$ (2c)

Adicionaram-se 5,35 mL (5,07 mmol) de Hidróxido de tetrametilamônio 25% em metanol a 0,2 g (0,63 mmol) do ligante $\text{H}_2\text{Et}_2\text{mpyba}$ suspensos em 10 mL de água destilada. Deixou-se agitando por 10 minutos e em seguida adicionou-se 0,107 g (0,63 mmol) de $\text{CuCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ por gotejamento. Após a adição de toda solução de metal não se observou a formação de precipitado e a solução resultante foi deixada em repouso para a evaporação lenta do solvente. Após três dias observou-se a formação de dois produtos, sendo um na forma de agulhas azuis e o outro na forma de blocos verdes. Os mesmos foram caracterizados por difração de Raios-X de monocristal, Espectroscopia de Absorção no Infravermelho e Susceptibilidade Magnética. Após a caracterização estrutural dos cristais tentou-se a obtenção dos produtos separadamente, porém não houve sucesso.

Caracterização Estrutural dos Ligantes

Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho apresentaram bandas características de ligantes do tipo oxamato associado a aminas secundárias; vibrações das ligações (C-H) de compostos aromáticos; vibrações das ligações (C-H) de cadeias alifáticas e vibrações de grupos carbonila (C=O) (PAVIA et al., 2008), conforme indicado na Tabela 1:

Tabela 4 - Principais atribuições dos espectros de FTIR para os ligantes 1 e 2

Bandas (cm^{-1})		Atribuições
(1)	(2)	
3326 _F	3336 _F	v N-H amina
3137 _f	3138 _f	v $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$
2982 _f	2997 _f	v $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$
1722 _F	1725 _F	v C=O ácido carboxílico
1678 _F	1704 _F	v C=O amida

f = fraca, F = forte, m = média

Ressonância Magnética Nuclear (¹H RMN)

Os sinais detectados para os ligantes (1) e (2) estão registrados para na tabela 2, mostrada abaixo e os espectros se encontram nos anexos:

Tabela 5 - Sinais de RMN ¹H detectados para os ligantes 1 e 2

(1)		(2)	
δ (ppm)	J (Hz)	δ (ppm)	J (Hz)
1,2 (t, 3H)	7,10	1,41 (t, 6H)	7,71
4,2 (q, 2H)	7,10	4,41 (d, 4H)	7,71
6,54 (t, 1H)	4,82	7,81 (t, 1H)	8,03
8,2 (d, 2H)	4,81	8,01 (d, 2H)	8,03
-	-	9,19 (sl, 2H)	-

Caracterização Estrutural dos Complexos

Caracterização da Cadeia 1a - FTIR

As análises de Espectroscopia de absorção no Infravermelho foram realizadas em pastilhas de KBr na região de 4000 a 450 cm⁻¹ e os espectros obtidos são mostrados na figura abaixo:

As atribuições para as principais bandas observadas são mostradas na tabela 3 .

Tabela 6 - Principais estiramentos para o espectro de IR do complexo {[(CH₃)₄N]₂[Cu(c₂O₄)₂•H₂O]}_n.

Bandas	Atribuições
3326 _m	v O–H
2914 _f , 2837 _f	v C–H
1673 _F , 1652 _F	v _{as} OCO
1488 _m , 1418 _m	v _s OCO
1289 _m	v _s C–O
808 _f	δ OCO

Como principais observações acerca do espectro de absorção na região do infravermelho podemos destacar as bandas associadas aos ligantes oxalato (estiramento das ligações C=O em 1673 e 1652 cm⁻¹), estiramento

referente às águas de cristalização (3326 cm^{-1}) e às ligações $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ (2914 e 2837 cm^{-1}) dos cátions tetrametilamônio[46].

Descrição da Estrutura Cristalina de 1a

Realizada a difração de raios-x dos cristais constatou-se que o produto não se tratava de um precursor com o ligante do tipo oxamato, e sim de uma cadeia de Cu(II) com ligantes oxalato, oriundos da hidrólise dos grupos oxamato em um meio básico, como já relatado em sistemas com ligantes do tipo oxamato e oxamidato (RUIZ et al., 1999). Também se tentou a obtenção direta dessa cadeia oxalato partindo de oxalato de sódio na presença de TBAOH, porém a caracterização estrutural não condiz com os cristais obtidos pela hidrólise dos grupos oxamato.

A cadeia $\{[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ cristaliza no grupo espacial pbca, contendo em sua unidade assimétrica um íon Cu(II), dois ligantes oxalato, dois íons tetrametilamônio e uma molécula de água. Um dos dois grupos oxalato da unidade assimétrica atua como um ligante bis-bidentado ligando dois íons Cu(II) relacionados por um plano de deslizamento na direção b através de quatro átomos de oxigênio ligados em ponte (O1A e O2A para Cu1 e O3A e O4A para Cu1i). O outro grupo oxalato adota modo de coordenação bidentado, (O1B e O2B) completando a esfera de coordenação do íon Cu(II).

Os átomos de Cu na estrutura exibem geometria de coordenação octaédrica, uma característica que entra em contraste com o arranjo com número de coordenação 4 ou 5, que geralmente é apresentado em complexos com ligantes oxalato atuando como pontes. Em razão das curtas distâncias de ligação Cu–O ($1.983(2)$, $1.973(2)$, $1.957(2)$ e $1.978(2)$ Å para Cu1–O1B, Cu1–O2A, Cu1–O2B e Cu1–O4Aii, respectivamente) e das interações fracas Cu–O ($2.323(2)$ e $2.437(2)$ Å para Cu1–O1A e Cu1–O3Aii) a geometria ao redor dos átomos de cobre é melhor definida como octaédrica alongada distorcida estaticamente. A unidade assimétrica da cadeia é mostrada na figura abaixo:

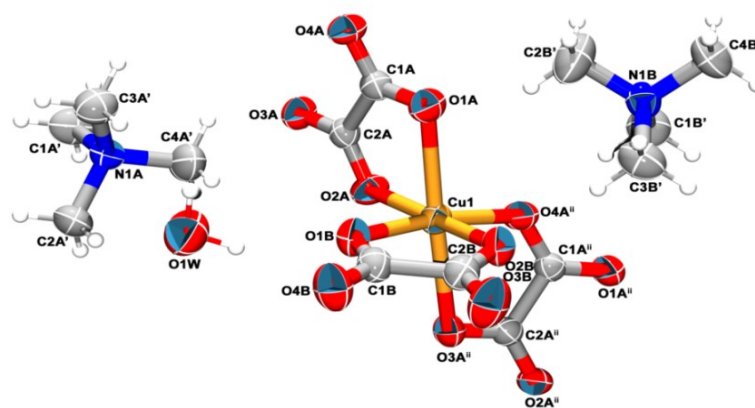


Figura 4.3 - Diagrama ORTEP da unidade assimétrica do complexo $\{[(CH_3)_4N]_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot H_2O\}_n$.

A unidade aniônica resultante $[Cu(ox)_2]^{2-}$ se propaga ao longo do eixo cristalográfico b como uma cadeia de íons Cu(II) em ziguezague, onde a distância entre os átomos $Cu \cdots Cu$ separados por um ligante oxalato de uma mesma cadeia é de 5,5898 Å, enquanto a separação $Cu \cdots Cu$ entre cadeias adjacentes empacotadas ao longo do eixo cristalográfico c é de 8,9746 Å. É importante ressaltar que as cadeias vizinhas ao longo do eixo cristalográfico c são relacionadas por um eixo helicoidal na direção a, e elas não se tratam de imagens especulares umas das outras. Elas estão empacotadas de maneira que correm em direções opostas entre si paralelamente ao eixo cristalográfico b. Também cadeias relacionadas por um plano de deslizamento na direção a estão empacotadas paralelas ao eixo cristalográfico c e neste caso a separação $Cu \cdots Cu$ entre cadeias-espelho adjacentes é de 10,2382 Å

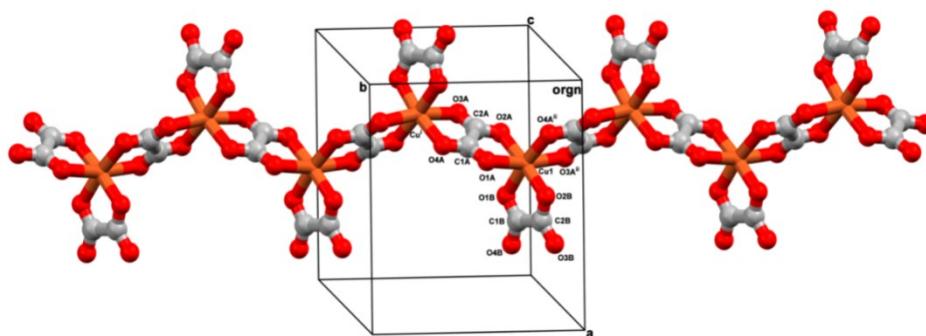


Figura 4.4 - Vista de um fragmento da cadeia helicoidal $\{[(CH_3)_4N]_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot H_2O\}_n$.

Os cátions tetrametilamônio estão empacotados ao longo do eixo cristalográfico b, embora estejam também dispostos paralelamente ao eixo cristalográfico a formando colunas 2D de cátions tetrametilamônio ao longo das direções [100] e [010] intercaladas entre duas cadeias de Cu(II) ao longo do eixo cristalográfico c, estabilizadas assim apenas por forças de Van der Waals. Além disso, os cátions tetrametilamônio contribuem para estabilizar todo o empacotamento cristalino através de interações do tipo C–H···O tanto com os átomos de oxigênio dos grupos oxalato quanto com os átomos de oxigênio das moléculas de água de cristalização e essas interações conectam as cadeias umas às outras através dos eixos cristalográficos a e c, dando origem a uma rede supramolecular tridimensional.

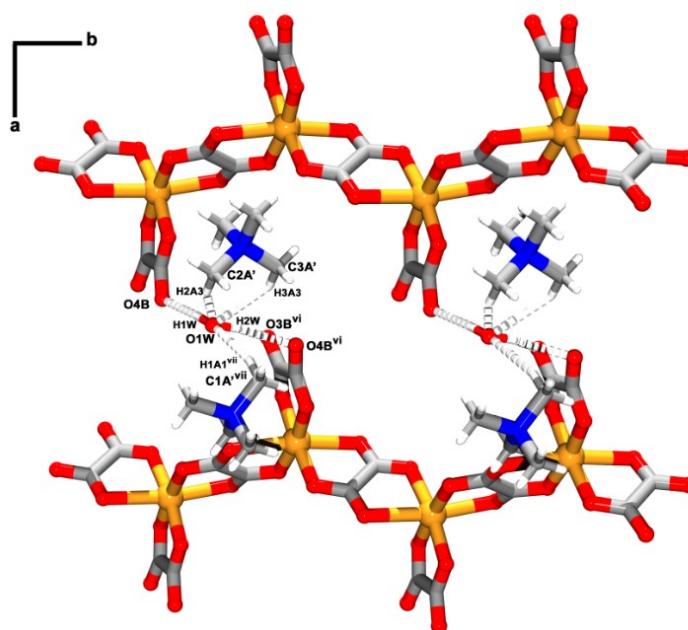


Figura 4.5 - Vista das interações intramoleculares no complexo $\{[(CH_3)_4N]_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot H_2O\}_n$ sobre o plano (001)

As moléculas de água de cristalização também desempenham um papel importante no empacotamento cristalino da rede tridimensional. Cada molécula de água forma ligações de hidrogênio com os átomos de oxigênio não coordenados das unidades oxalato de duas cadeias vizinhas, promovendo uma ligação cruzada entre duas cadeias vizinhas paralelas à direção [100], como mostrado na figura 4.6 e a tabela 4 apresenta os valores

de comprimento de ângulo de ligação de hidrogênio envolvida nesse empacotamento:

Tabela 4: Principais interações de hidrogênio no complexo 1a

Ligação	Comprimento (Å)	Ângulo (°)
O4B...H1w-O1w	1,822	173,33
H3A3...O1w-H1w	2,700	126,33
O4B...H2w-O1w	2,167	146,45
C1A'...H1A1-O1w	2,692	163,29
O1w...H2w-O3B	2,560	141,65

Caracterização do complexo 2a – FTIR

As análises de Espectroscopia de absorção no Infravermelho foram realizadas em pastilhas de KBr na região de 4000 a 450 cm^{-1} . As atribuições para as principais bandas de absorção observadas são mostradas na tabela 5.

Tabela 5 – Principais estiramentos para o espectro de IR do complexo 2a.

Bandas	Atribuições
3412 _m	ν O-H
1638 _F , 1594 _F	ν_{as} OCO
1551 _m ,	ν_s C-H _{ar}
1328 _m	ν_s C-O
836 _f	δ OCO

Como uma evidência da coordenação dos ligantes aos centros metálicos podemos observar um deslocamento das bandas de absorção dos grupos carbonila do ligante para menores números de onda. O espectro ainda apresenta outras bandas associadas aos ligantes oxamato, como o estiramento das ligações C=O (1638 e 1594 cm^{-1}), o estiramento referente às águas de cristalização (3412 cm^{-1}) e estiramento referente às ligações C-H dos anéis aromáticos (1551 cm^{-1}).

Estrutura cristalina do polímero de coordenação (2a)

A estrutura do composto 2a consiste de unidades aniônicas $[\text{Cu}_2(\text{mpyba})_2(\text{Cl})_2]^{6-}$, conectadas através de ligações cruzadas promovidas

por íons sódio coordenados aos grupos carbonila dos ligantes oxamato e por doze moléculas de água de cristalização, formando um polímero de coordenação bidimensional. O composto cristaliza no grupo espacial $Pbcm$, sistema cristalino ortorrômbico, contendo em sua unidade assimétrica um íon $Cu(II)$, um ligante H_2Et_2mpyba , três íons sódio e onze moléculas de água de cristalização. Uma representação da estrutura de 2 é mostrada na figura 4.6:

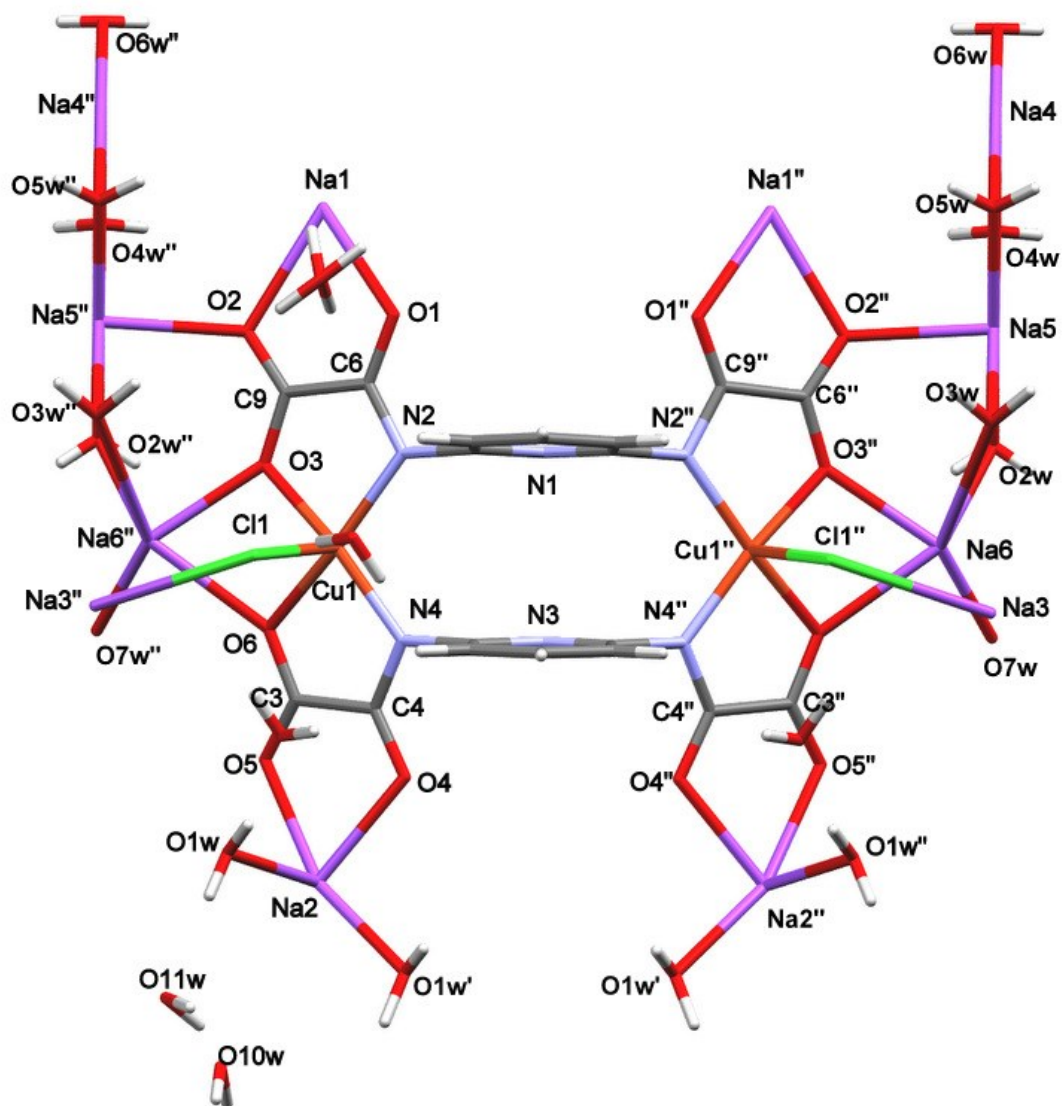


Figura 4.6 - Complexo $Na_2[Na_4Cu_2(mpyba)_2(Cl)_2] \cdot 11H_2O$.

Neste complexo os ligantes oxamato atuam de forma bis-bidentada, sendo que a esfera de coordenação de cada átomo de cobre é composta por dois átomos de nitrogênio e dois átomos de oxigênio oriundos de dois grupos

oxamato coordenados em conformação *cis* e por um átomo de cloro na posição axial, perpendicular ao plano formado pelos átomos de nitrogênio e oxigênio, configurando assim, uma geometria piramidal de base quadrada em torno dos centros metálicos. Os comprimentos e ângulos de ligação em torno dos átomos de cobre são apresentados na tabela 6 e condizem com a geometria molecular descrita e com a geometria dos complexos com ligantes oxamato descritos na literatura (QU et al., 2008):

Tabela 6 - Comprimentos e ângulos de ligação em torno dos átomos de cobre em 2a.

Ligação	Comprimento (Å)	Ligação	Ângulo (°)
Cu–O3	1,952(2)	O3–Cu1–N2	83,59(11)
Cu–O6	1,990(2)	N4–Cu1–N2	104,83(11)
Cu–N4	1,953(3)	O3–Cu1–O6	88,25(10)
Cu–N2	1,983(3)	N4–Cu1–O6	82,48(11)
Cu–Cl1	2,743(2)	O3–Cu1–Cl1	91,98(10)
		N2–Cu1–Cl1	94,86(10)
		N4–Cu1–Cl1	93,23(10)
		O6–Cu1–Cl1	94,25(9)

A distância entre dois átomos de cobre ligados pela ponte oxamato (Cu1A–Cu1B) é de 6,907 Å, enquanto a distância Cu1B–Cu1C (átomos de cobre de duas unidades $[\text{Cu}_2(\text{mpyba})_2(\text{Cl})_2]^{6-}$ vizinhas) é de 7,996 Å.

As unidades $[\text{Cu}_2(\text{mpyba})_2(\text{Cl})_2]^{6-}$ se ligam umas às outras de duas formas diferentes: No primeiro caso, ao longo da direção [001], os pontos de ligação ocorrem através do ciclo Na6–O2w–Na6'–O7w que liga em ponte duas unidades oxamato vizinhas através dos átomos O3 e O6. Pode se observar que os átomos Cu1A, Na6, O3, O6, O5 e Cu1B, Na6', O3', O6' O5' estão relacionados por um plano especular perpendicular a [001] que passa sobre os átomos Na5, O2w, O7w e Na4. Ainda nesta mesma direção, os átomos Na4 e Na5 também conectam duas unidades oxamato vizinhas, através das ligações O5–Na4–O5' e O2–Na5–O2' conforme mostrado na figura 4.7.

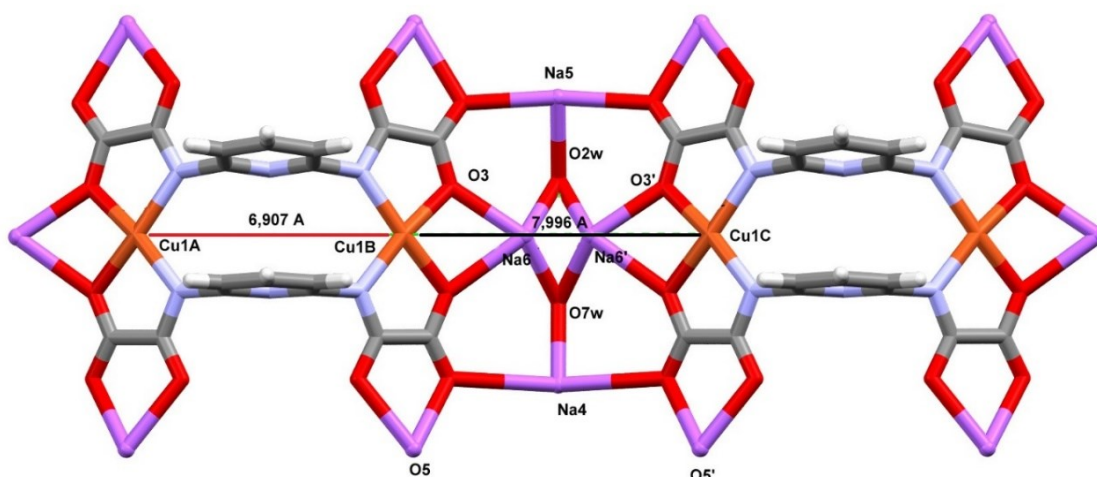


Figura 4.7 – (a) Vista superior de 2a mostrando as distâncias entre átomos de Cu vizinhos e as ligações cruzadas entre grupos oxamato vizinhos na direção [001]

No segundo caso, os átomos Na1 e Na2 ligam duas unidades oxamato na direção [010] através das ligações O5–Na2–O5', O4–Na2–O4' e O5–Na1–O5', onde os átomos O4, O5 e O4', O5' estão relacionados por um eixo de ordem 2, que passa pelos átomos Na1 e Na2. A esfera de coordenação do átomo Na2 é composta pelos átomos O5 e O5', O4 e O4' e por duas moléculas de água de cristalização, exibindo geometria octaédrica distorcida. Esta distorção na esfera de coordenação dos átomos Na2 resulta em uma morfologia “zigue-zague” dos planos bidimensionais (figura 4.8).

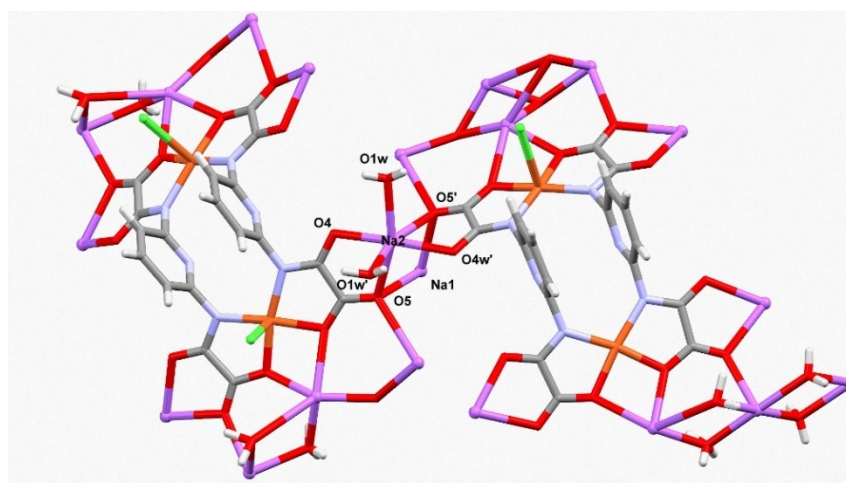


Figura 4.8 – Ligação entre duas unidades Cu₂mpyba₂ promovida pela coordenação dos átomos Na1 e Na2 na direção [010]

Os planos bidimensionais zigue-zague quando empacotados ao longo da direção de [100] são separados por camadas compostas por moléculas de água de cristalização. Esta estrutura é mantida por ligações de hidrogênio multidirecionais do tipo Ow—Hw...O e Ow—Hw...Cl, com comprimentos de ligação variando entre 1,895 e 2,556 Å e ângulos de ligação variando entre 122,31 e 173,27 Å. A figura 4.9 mostra o empacotamento das moléculas de água entre as camadas bidimensionais de polímero de coordenação.

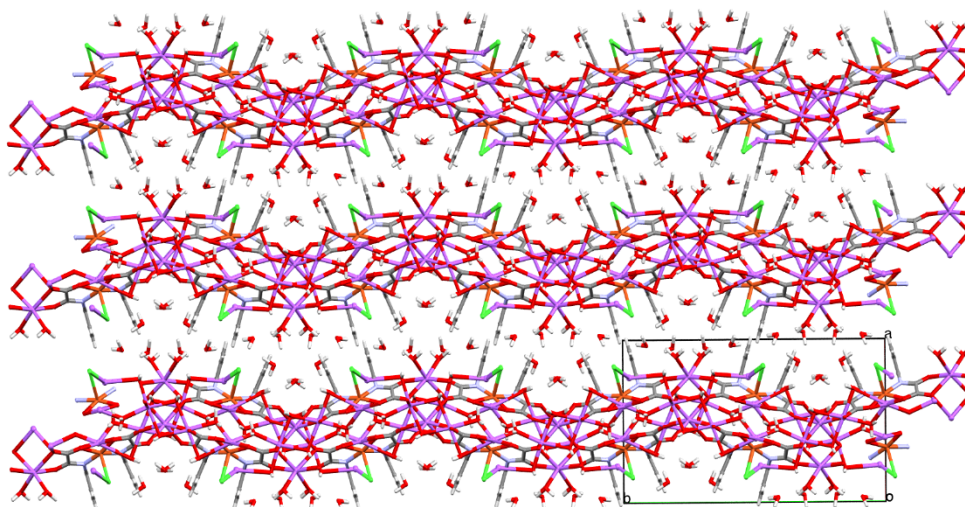


Figura 4.9 - Vista lateral dos planos "zigue-zague" separados por camadas de moléculas de água ao longo da direção [001].

Caracterização do Complexo 2b

Espectroscopia de Absorção no Infravermelho

As análises de Espectroscopia de absorção no Infravermelho foram realizadas em pastilhas de KBr na região de 4000 a 450 cm^{-1} . As atribuições para as principais bandas de absorção observadas são mostradas na tabela 7:

Tabela 7 – Principais estiramentos para o espectro de IR do complexo 2b.

Bandas	Atribuições
3404m	$[\nu(\text{O-H})]$
3020w, 2935w, 2835w	$[\nu(\text{C-H})]$
1692s, 1652s, 1632s	$[\nu_{\text{as}}(\text{OCO})]$
1488m, 1428m, 1403	$[\nu_{\text{s}}(\text{OCO})]$

Como uma evidência da coordenação dos ligantes aos centros metálicos podemos observar um deslocamento das bandas de absorção dos grupos carbonila do ligante para menores números de onda. O espectro ainda apresenta outras bandas associadas aos ligantes oxamato, como o estiramento das ligações C=O (1692 e 1652 cm^{-1}), o estiramento referente às águas de cristalização (3404 cm^{-1}) e estiramentos referente às ligações $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ dos cátions tetrametilamônio (2935 e 2835 cm^{-1}).

Descrição da Estrutura Cristalina do complexo (2b)

A estrutura de do complexo 2b consiste de unidades dinucleares discretas, sendo a sua cela unitária composta por uma unidade $[\text{Cu}_2(\text{mpyba})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$, quatro cátions $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, duas moléculas de água de coordenação e uma molécula de água de cristalização. O complexo 2b cristaliza no grupo espacial $\text{C}2/c$, sistema cristalino monoclinico. Uma representação da unidade 2b é mostrada na figura 4.10:

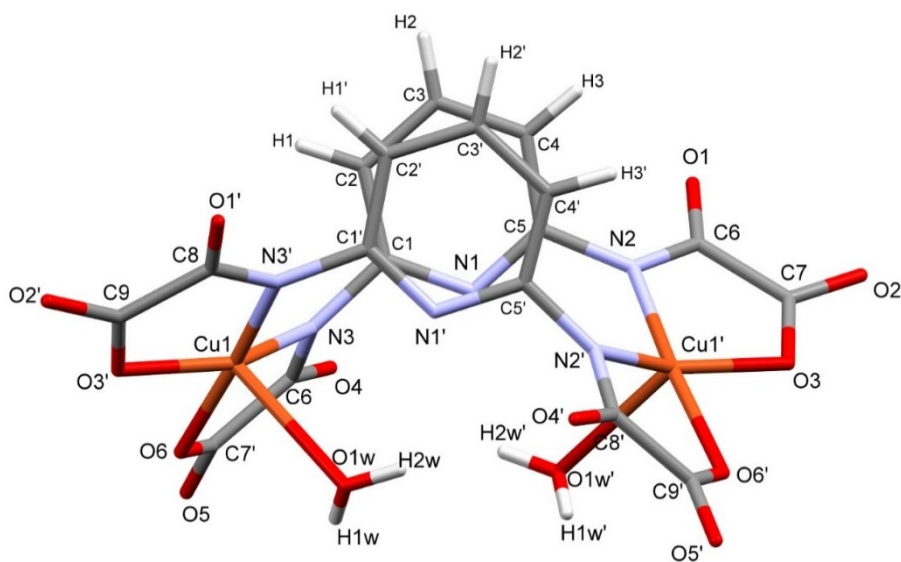


Figura 4.10 – Complexo $\{[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_4[\text{Cu}_2(\text{mpyba})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}$

Os ligantes oxamato atuam de forma bidentada, sendo que a esfera de coordenação de cada átomo de cobre é formada por dois átomos de nitrogênio e dois átomos de oxigênio oriundos de dois grupos oxamato em conformação *cis* e por uma molécula de água em posição axial perpendicular ao plano formado pelos átomos de nitrogênio e oxigênio. A geometria em torno dos átomos de cobre pode ser descrita como piramidal de base quadrada distorcida, proposta que entra em concordância com as distâncias e ângulos de ligação e distorção determinados para a estrutura. A distância Cu ... Cu através da ponte oxamato é de 6,253 Å (figura 4.11), valor condizente com outros sistemas baseados em ligantes oxamato, assim como os valores de distância de ligação em torno dos átomos de Cu (PARDO et al., 2009). Os principais comprimentos e ângulos de ligação são mostrados na tabela 8:

Tabela 8 - Distâncias e ângulos de ligação em torno dos átomos de cobre em 2b

Ligação	Comprimento (Å)	Ligação	Ângulo (°)
N3—Cu1	1,957(4)	O6—Cu1—N3	83,8(2)
N2—Cu1	1,964(4)	O6—Cu1—N2	171,0(2)
O6—Cu1	1,941(5)	N3—Cu1—N2	105,15(2)
O1w—Cu	2,554(5)	O6—Cu1—O3	88,6(2)
O3—Cu1	1,969(5)	N3—Cu1—O3	155,2(2)
Cu1A—Cu1B	6,907(2)	N2—Cu1—O3	83,4(2)
		O1w—Cu1—O6	92,50(1)
		O1w—Cu1—N3	97,22(1)
		O1w—Cu1—N2	86,03(1)
		O1w—Cu1—O3	106,69(2)

Os átomos pertencentes à unidade $[\text{Cu}_2(\text{mpyba})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$ estão relacionados entre si por um eixo de ordem 2 na direção [100] que passa no ponto médio entre os dois anéis piridínicos. As moléculas de água de hidratação estabelecem uma interação de hidrogênio com os átomos O4 das unidades oxamato, ($\text{O4}\cdots\text{H3w}-\text{O2w}$, 2,122 Å; 126,51°).

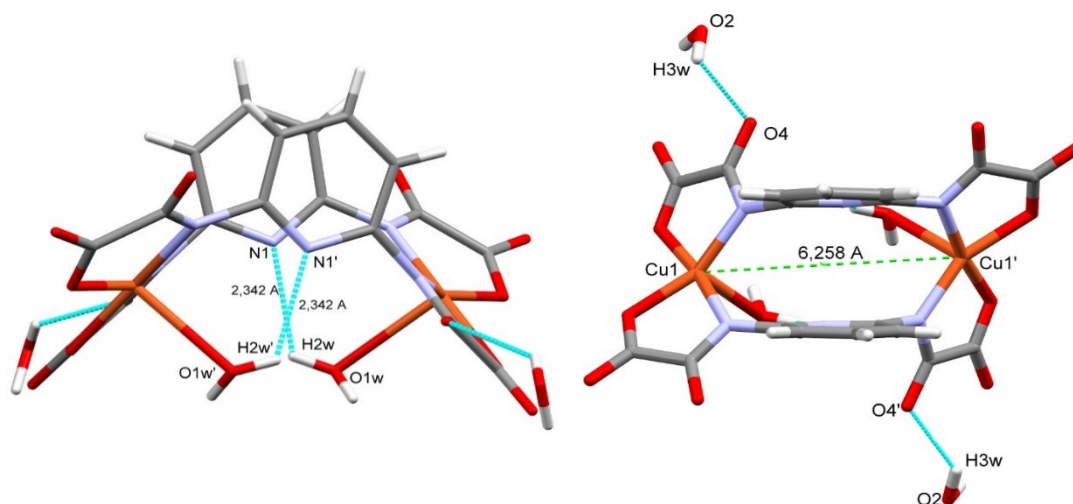


Figura 4.11 – Vistas superior e lateral de 2b com destaque para a separação Cu...Cu.

Outra interação de hidrogênio de relevância na estabilidade do complexo é a interação $N1 \cdots H2w - O1w$ (2,34 Å e $120,08^\circ$), estabelecida entre os átomos de hidrogênio das moléculas de água de coordenação e os átomos de nitrogênio dos anéis piridínicos. Esta interação é responsável pela geometria distorcida apresentada na estrutura, e esta conformação resulta na formação de dois novos ciclos, conferindo assim, estabilidade adicional a devido ao efeito macrocíclico. Além disso, é observado que os anéis piridínicos encontram rotacionados em $28,56$ graus em relação à posição eclipsada, sendo esta conformação estabilizada por interações do tipo π - π stacking. A tabela abaixo apresenta as principais interações de hidrogênio do composto 2b:

Tabela 9 – Distâncias e ângulos das ligações de hidrogênio selecionadas para 2b

Ligação	Comprimento (Å)	Ângulo ($^\circ$)
$O1 \cdots H12C - C12C$	2,734	129,73
$O6 \cdots H10B - C10C$	2,311	130,14
$O2 \cdots H5C2 - C5C$	2,386	133,46
$O2 \cdots H6C1 - C6C$	2,250	138,31
$O2 \cdots H4C1 - C4C$	2,718	165,20

O1···H7C3—C7C	2,417	166,25
O5···H7C2—C7C	2,200	159,81
O5···H5C3—C5C	2,378	160,13
O4···H3w—O2w	2,122	134,67
O2w···H3C1—C3C	2,566	155,71
O3···H3C3—C3C	2,566	149,66
O1w···H4C3—C4C	2,440	157,82

As interações de hidrogênio do tipo O···C—H e do tipo O···H—O estabelecidas pelos cátions tetrametilamônio entre as moléculas de águas de hidratação e os átomos de oxigênio dos ligantes oxamato contribuem para a estabilização de toda a estrutura cristalina, formando uma rede tridimensional supramolecular. Em um dos cátions tetrametilamônio observa-se um caso de desordem ocupacional, onde o átomo de nitrogênio apresenta posição fixa, no entanto, os grupos metila são encontrados em duas posições diferentes ao longo da rede cristalina.

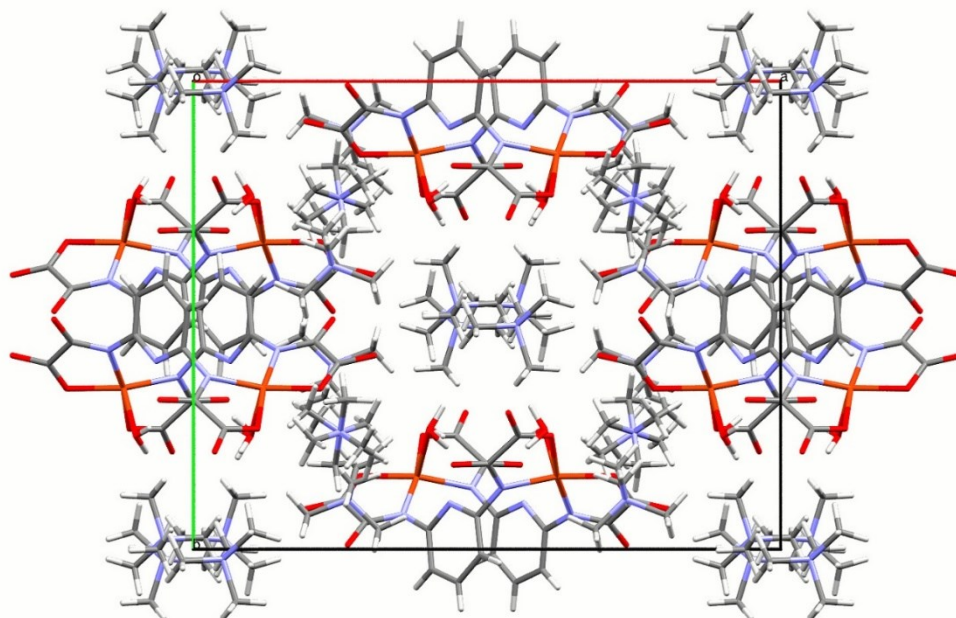


Figura 4.12 – Vista do empacotamento cristalino de 2b pela direção [010].

Descrição da Estrutura Cristalina do complexo (2c)

A estrutura de 2c consiste em metalociclos formados por duas unidades $[\text{Cu}_2(\text{mpyba})_2]^{4-}$ ligadas umas às outras por átomos de sódio e potássio coordenados aos oxigênios dos grupos oxamato. O complexo $\{[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{K}_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{mpyba})_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}$ cristaliza no grupo espacial *Cmca*, sistema cristalino ortorrômbico, sendo cada unidade constituída de 4 ligantes mpyba^{4-} , quatro íons Cu^{2+} , dois átomos de Na, dois átomos de K e quatro unidades $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$. Uma representação do complexo 2c é apresentada na figura 4.13:

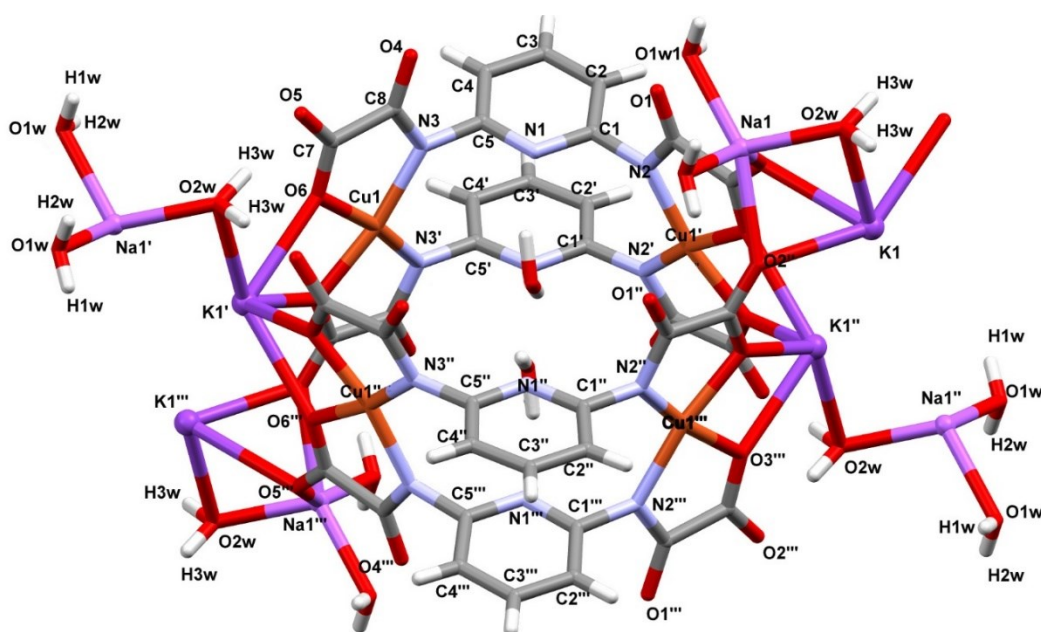


Figura 4.13 -Unidade $\{[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{K}_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{mpyba})_4]\}$

Embora não se adicione Na ou K na síntese do complexo, os mesmos aparecem em sua estrutura cristalina. Acredita-se que estes cátions tenham se desprendido do material da vidraria utilizada na reação, fazendo parte do produto final. Tentou se obter o composto 2c diretamente adicionando Na e K ao meio reacional, porém não houve sucesso.

No composto 2c ligantes oxamato atuam de forma bis-bidentada, sendo que a esfera de coordenação de cada átomo de cobre é formada por dois átomos de nitrogênio e dois átomos de oxigênio oriundos de dois grupos oxamato em conformação *cis*, configurando geometria quadrado planar em

torno dos centros metálicos. Os comprimentos e ângulos de ligação em torno dos átomos de cobre condizem com a geometria molecular de complexos de Cu(II) com ligante oxamato já descritos na literatura (PARDO et al., 2007, 2010). São apresentados na tabela 9 os comprimentos e ângulos de ligação em torno dos átomos de cobre para o composto 2c.

Tabela 9 - Distâncias e comprimentos de ligação em torno dos átomos de Cu em 2c

Ligação	Comprimento (Å)	Ligação	Ângulo (°)
Cu1—N2	1,963(4)	N2—Cu1—N3	106,19(15)
Cu1—O6	1,964(3)	O6—Cu1—N3	83,13(15)
Cu1—N3	1,971(4)	N2—Cu1—O3	83,61(14)
Cu1—O3	1,971(3)	O6—Cu1—O3	86,72(14)

Para este complexo podem ser distintas três distâncias de separação entre os centros metálicos. Primeiro, temos a distância Cu···Cu que estão ligados por uma ponte oxamato (Cu1A-Cu1B, 6,507 Å), o segundo caso se trata da distância Cu···Cu ligados pelos átomos de potássio coordenados aos grupos carbonila dos grupos oxamato (Cu1A-Cu1A", 5,420 Å) e a distância entre os átomos de Cu de metalociclos adjacentes (Cu1B-Cu1C, 7,096 Å). A figura 4.14 mostra como estão arranjados os átomos de cobre na estrutura de 2c:

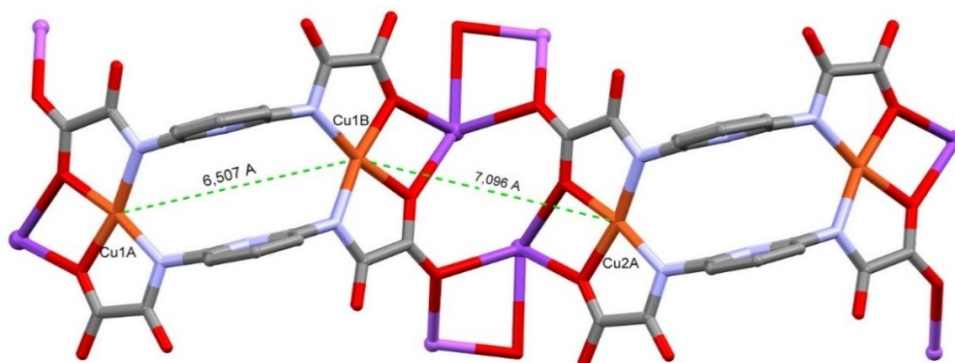


Figura 4.14 - Vista lateral da unidade 2c mostrando a distância entre os átomos de Cu

As unidades $[\text{Cu}_2(\text{mpyba})_2]^{4-}$ são ligadas entre si através átomos de potássio pelas ligações $\text{K1}-\text{O2}$, 2,803 Å, $\text{K1}-\text{O3}$, 2,800 Å e 2,769 Å e através dos átomos sódio coordenados aos átomos de oxigênio periféricos dos grupos oxamato, estabelecendo a ligação $\text{Na1}-\text{O2}$, 2,424 Å, fazendo com que os metalociclos se propaguem em cadeia na direção [010]. Os átomos de sódio e potássio também são ligados em ponte por uma molécula de água pela ligação $\text{Na1}-\text{O2w}-\text{K1}$. Esta mesma molécula de água estabelece interações de hidrogênio com o oxigênio O5 do grupo oxamato ($\text{O2w}-\text{H1}\cdots\text{O5}$, 2,815 Å, 179,71°).

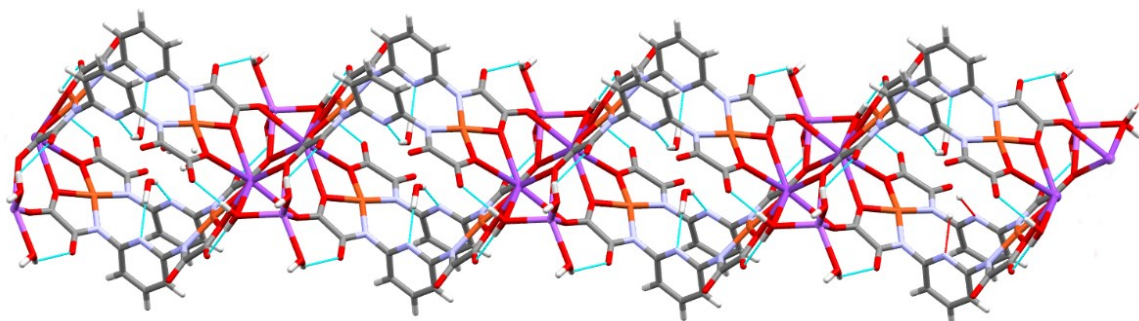


Figura 4.15 - Unidades $[\text{K}_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{mpyba})_4]$ ligadas entre si por átomos de K e Na.

As interações de hidrogênio desempenham um papel importante na estrutura tridimensional de 2c. As cadeias de metalociclos que se propagam na direção [010] se ligam umas às outras pelas interações de hidrogênio $\text{O5}\cdots\text{H3w}-\text{O2w}$, 1,910 Å, 179,70°, $\text{O5}\cdots\text{H4C2}-\text{C4C}$, 2,690 Å, 159,80° e $\text{O4}\cdots\text{H4C1}-\text{C4C}$, 2,340 Å, 158,68°, formando cavidades preenchidas pelos cátions tetrametilamônio que se propagam por toda rede cristalina num arranjo supramolecular tridimensional. No interior dos metalociclos há duas moléculas de água, sendo que uma delas apresenta desordem, aparecendo em três posições diferentes quando propagada ao longo da rede e a outra estabelece interações de hidrogênio com os átomos de nitrogênio dos anéis piridínicos ($\text{H3w}\cdots\text{N1}-\text{H5w}$, 1,907 Å, 149,50°) (figura 4.16).

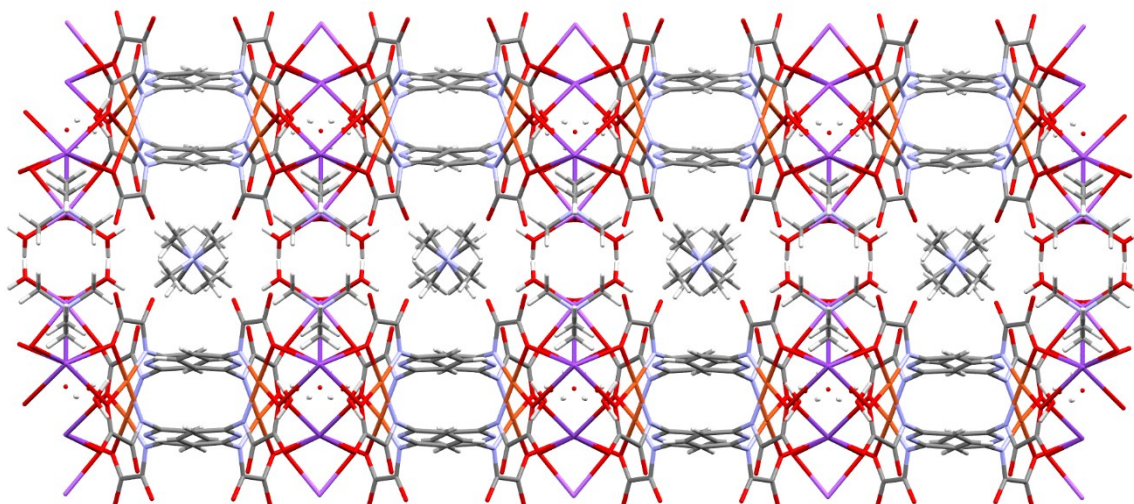


Figura 4.16 – Vista das unidades $\{[(CH_3)_4N]_2[K_2Na_2Cu_4(mpyba)_4]\}$ formando canais preenchidos com cátions $(CH_3)_4N^+$.

Estudo das Propriedades Magnéticas

Cadeia 1a

Abaixo é mostrada a curva da dependência do produto $\chi_M T$ em função de T para a cadeia $\{[(CH_3)_4N]_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot H_2O\}_n$, (onde χ_M representa a susceptibilidade magnética por íon $Cu(II)$).

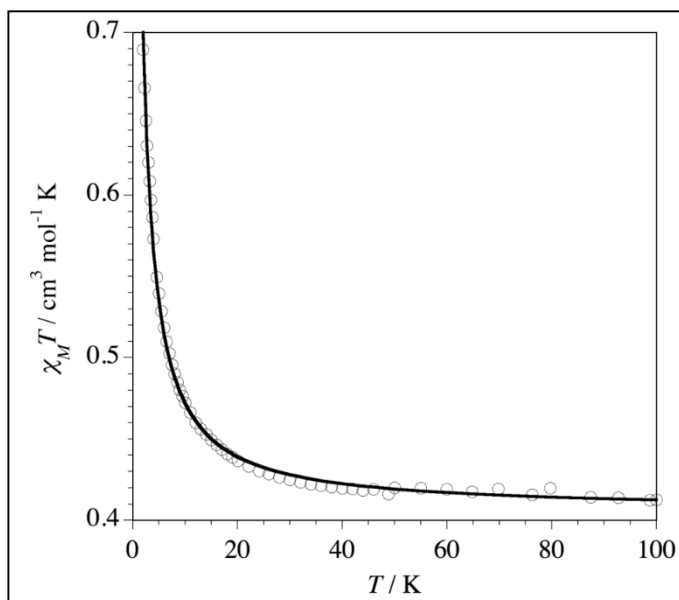


Figura 4.17 – Curva $\chi_M T$ versus T para o complexo $\{[(CH_3)_4N]_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot H_2O\}_n$

À temperatura ambiente $\chi_M T$ experimental é igual a 0,40 cm³mol⁻¹K, valor que corresponde a um íon Cu(II) magneticamente isolado de 0,375 cm³mol⁻¹K (assumindo que os valores de $S = \frac{1}{2}$ e $g = 2,01$) e esse valor permanece constante sob resfriamento até a temperatura atingir 150 K, onde o valor de $\chi_M T$ começa a aumentar continuamente até atingir o máximo de 0,69 cm³mol⁻¹K com $T = 1,9$ K. O valor estimado para a correção diamagnética da cadeia 1a é de -204×10^{-6} cm³mol⁻¹, utilizando-se as Tabelas de Pascal como referência.

Os dados de susceptibilidade magnética para a cadeia foram analisados pelo modelo unidimensional proposto por Baker e Rushbrooke (BAKER; RUSHBROOKE; GILBERT, 1964) para cadeias uniformes com spins ferrmagneticamente acoplados. O modelo é mostrado na eq. 10:

$$\chi_M = \left(\frac{N\beta^2 g^2}{4kT} \right) \left[\frac{1 + Ax + Bx^2 + Cx^3 + Dx^4 + Ex^5}{1 + A'x + B'x^2 + C'x^3 + D'x^4} \right]^{2/3} \quad (10)$$

Onde, $A = 5.7979916$, $B = 16.902653$, $C = 29.37885$, $D = 29.832959$, $E = 14.036918$, $A' = 2.7979916$, $B' = 7.0086780$, $C' = 8.6538644$, $D' = 4.5743114$, $x = |J|/kTe$ J é a constante de acoplamento entre dois cobres adjacentes.

O cálculo segundo o modelo acima fornecem o valor de $J = +1,14$ cm⁻¹ e $g = 2,08$ e o fator de correlação $R = 1,6 \times 10^{-5}$ (sendo $R = \frac{\sum[(\chi_M T)_{\text{exp}} - (\chi_M T)_{\text{calc}}]^2}{\sum[(\chi_M T)_{\text{exp}}]^2}$). Os dados obtidos coincidem com os dados experimentais em todo intervalo de temperatura explorado.

O fraco acoplamento ferromagnético entre os átomos de cobre da cadeia corresponde a um caso de ortogonalidade acidental entre os orbitais magnéticos através de um mecanismo de troca fora de plano, uma situação análoga a outros complexos de cobre com ligantes μ -cloro (GROVE et al., 2001), di- μ -cloro e μ -oxamato (CERVERA et al., 1997). Observações acerca da simetria dos orbitais envolvidos no mecanismo de interação de troca nos permitem visualizar como isso acontece segundo a figura 4.18:

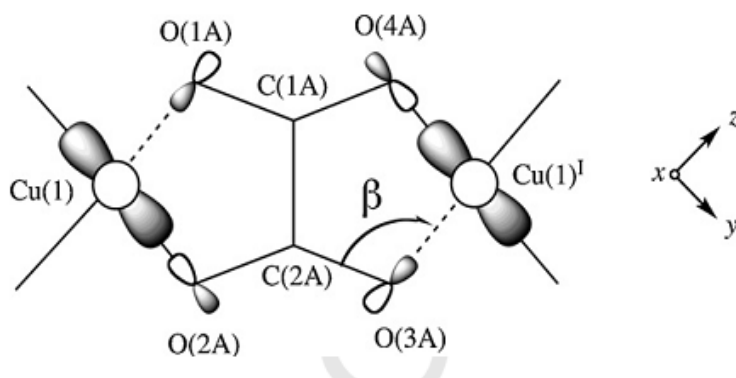


Figura 4.18 – Representação Esquemática dos orbitais envolvidos na interação magnética para o complexo $\{[(CH_3)_4N]_2[Cu(c_2O_4)_2] \cdot H_2O\}_n$

Considerando o fragmento de cadeia mostrado acima, para cada átomo de cobre está representado o orbital $d(x^2-y^2)$, que corresponde ao orbital onde estão localizados os elétrons desemparelhados. O mecanismo de troca envolve os átomos O2A-C2A-O3A e os átomos O1A-C1A-4A. De acordo com o modelo de Kahn (KAHN; BRIAT, 1976) para interações magnéticas, a constante de acoplamento J entre dois cobres pode ser decomposta em dois termos, um termo positivo (ferromagnético, J_F) e outro termo negativo (antiferromagnético J_{AF}), sendo $J = J_F + J_{AF}$. Ainda segundo o modelo de Kahn, o valor do termo negativo é proporcional ao quadrado da integral de sobreposição (S^2) entre os dois orbitais magnéticos. A pobre sobreposição entre os dois orbitais magnéticos paralelos através da ponte OCO dos grupos oxalato leva a um fraco acoplamento antiferromagnético. Entretanto, no caso onde a sobreposição é zero, sendo este o caso da ortogonalidade acidental na cadeia, é previsto um fraco acoplamento ferromagnético.

Complexos 2a, 2b e 2c

As curvas da dependência de $\chi_M T$ em função de T para os complexos derivados do ligante H_2Et_2mpyba foram obtidas no intervalo de 300 a 1,9 K sob campo aplicado de 10^4 Oe, onde $\chi_M T$ representa a susceptibilidade magnética por dois Cu(II) e T a temperatura. As curvas são mostradas na figura abaixo

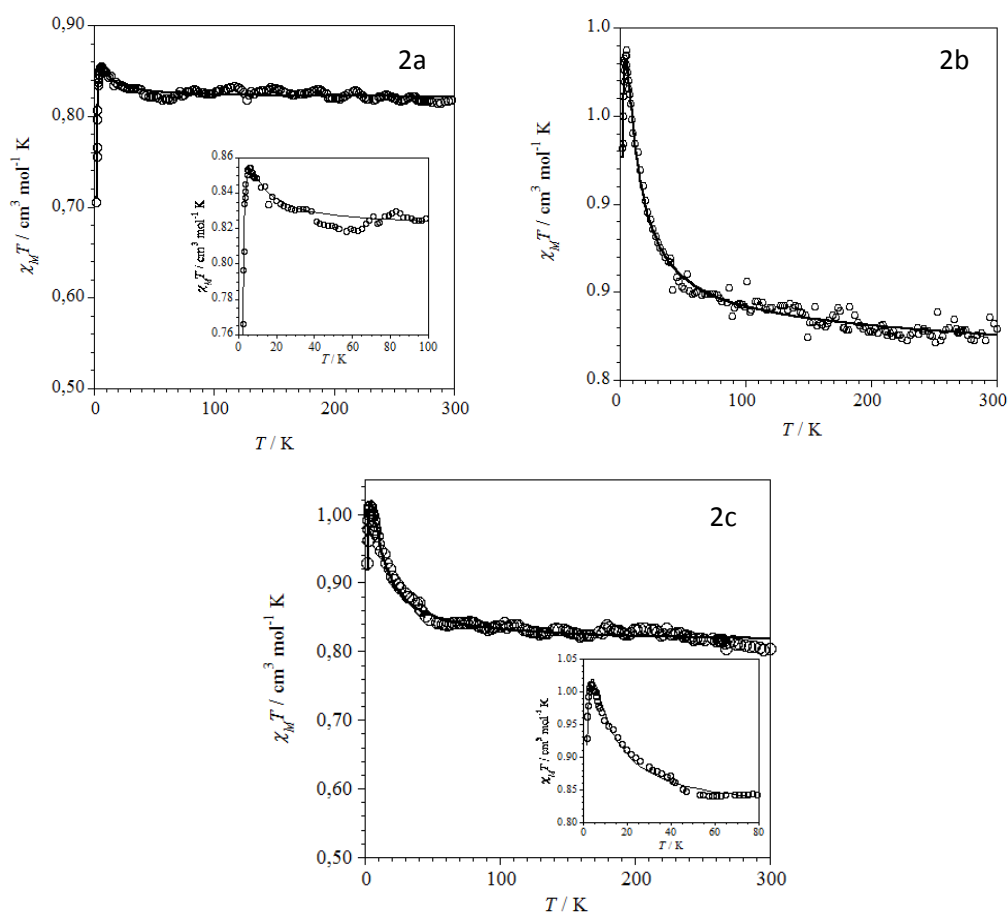


Figura 4.19 – Curvas de susceptibilidade magnética versus temperatura para os complexos 2a, 2b e 2c.

À temperatura ambiente, os valores medido do produto $\chi_M T$ versus T eram de 0,821 (2a), 0,825 (2b) e 0,818 $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ (2c), valores correspondentes a dois átomos de Cu(II) isolados magneticamente (FERNÁNDEZ et al., 2001) ($\chi_M T = 0,80 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ assumindo valores de $S = \frac{1}{2}$ e $g = 2,1$). À medida que a temperatura decresce, observa-se que os valores de $\chi_M T$ aumentam até alcançar o máximo de 0,854 $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ em 5,91 K (2a) e 0,987 $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ em 4,66 K (2b) e 1,01 $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ a 4,41 K (2c). Continuando com a diminuição da temperatura, os valores de $\chi_M T$ diminuem rapidamente para 0,711 $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$, 0,92 $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ e 0,911 $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ (2a, 2b e 2c respectivamente) à temperaturas próximas de 2 K, por efeitos de desdobramento de campo zero (ZFS).

Os dados obtidos foram analisados mediante o modelo de Bleaney e Bowers [7] para a interação entre dois centros magnéticos, sendo a susceptibilidade magnética definida como:

$$\chi = \frac{2 N g^2 \beta^2}{k T (3 + e^{-J/kT})} \quad (11)$$

Os dados experimentais estão de acordo com o modelo teórico em todo o intervalo de temperatura analisado e os valores encontrados no ajuste dos dados para os compostos são apresentados na tabela abaixo:

Tabela 10 - Valores obtidos no ajuste teórico para os compostos 2a, 2b e 2c

Composto	J ^a (cm ⁻¹)	g ^b	D ^c (cm ⁻¹)	R ^d
2a	+1,3	2,09	3,5	3,379x10 ⁻⁵
2b	+6,85	2,1	2,5	2,327x10 ⁻⁵
2c	+7,4	2,08	2,3	7,641x10 ⁻⁵

a) Constante de acoplamento magnético; b) Fator de Landé dos átomos de Cu; c) Parâmetro de anisotropia axial; d) fator de correlação definido como $R = \frac{\sum[(\chi_{MT})_{exp} - (\chi_{MT})_{calc}]^2}{\sum[(\chi_{MT})_{exp}]^2}$

Levando-se em conta o fato de que os três complexos apresentam o mesmo tipo de interação magnética, pode-se inferir que para esta classe de compostos o tipo de comportamento magnético independe do contra íon presente na estrutura e, portanto, as interações entre os íons metálicos se dão exclusivamente por via intramolecular e as interações intermoleculares através dos contra íons são desprezíveis (MARÍN, 2006).

A fim de se obter uma melhor compreensão entre a estrutura e as propriedades magnéticas dos complexos 2a, 2b e 2c, comparou-se os dados obtidos com o de estruturas análogas com o ligante H₂Et₂mpba (H₂Et₂mpba = meta-fenileno(bis)oxamato). Os dados são mostrados na tabela abaixo:

Tabela 11 – Comparação de valores magneto-estruturais entre os complexos 2a, 2b e 2c e complexos com ligantes H₂Et₂mpba

Composto	τ (π)	d Cu-Cu (Å)	J (cm ⁻¹)
2a ^(a)	89,54	6,907	+ 1,3
2b ^(a)	88,54	6,253	+6,85
2c ^(a)	89,73	6,507	+7,4
Na ₁₀ [[Cu ₂ (mpba) ₂] ₂ (μ 1,1-N ₃) ₂].18H ₂ O ^(b)	89,37	6,688	+15,10
Na ₄ [Cu ₂ (4Me-mpba) ₂].12H ₂ O ^(c)	82,98	7,142	+9,4
K ₄ [Cu ₂ (2Me-mpba) ₂].5.5H ₂ O ^(c)	78,4	6,898	+13,8
Na ₄ [Cu ₂ (mpba) ₂].10H ₂ O ^(c)	89,95	6,822	+16,8

(a) – Este trabalho; (b) - (QU et al., 2008); (c) - (DUL, 2009)

Comparando os valores de J obtidos para 2a, 2b e 2c com o de complexos análogos com o ligante H₂Et₂mpba, observa-se que os valores de constante de acoplamento magnético são positivos, porém não apresentam a mesma magnitude.

Para a série de complexos derivados do ligante H₂Et₂mpba, a interação magnética entre os centros metálicos é predominantemente transmitida por efeitos de polarização de spin. O mecanismo de polarização de spin ocorre quando os centros metálicos estão distante uns dos outros e consiste na alternância da densidade de spin dos átomos dos ligantes em ponte através de um sistema de ligações π conjugadas. Um dos fatores estruturais que influencia na ocorrência do fenômeno de polarização de spin, e consequentemente, no valor da constante de acoplamento magnético, é o ângulo de torção formado entre os grupos oxamato e seus anéis aromáticos. A interação magnética é maximizada quando o ângulo de torção é próximo de 90°, pois se tem uma sobreposição mais efetiva entre os orbitais p dos átomos de carbono e de nitrogênio, conduzindo a uma interação ferromagnética intensa.

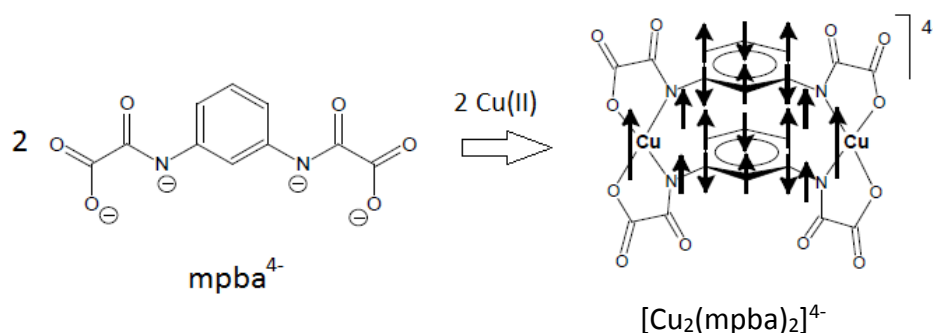


Figura 4.20 – Representação esquemática do fenômeno de polarização de spin para o complexo $\text{Na}_4[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Os complexos com o ligante mpba seguem essa tendência e apresentam altos valores de J , enquanto os complexos 2a, 2b e 2c, apesar de apresentarem ângulos de torção próximos de 90° , apresentam valores de J de baixa intensidade. Esses baixos valores de J podem ser decorrentes da presença do átomo de nitrogênio nos anéis aromáticos dos ligantes, que diferentemente do benzeno, o par de elétrons isolado do átomo de nitrogênio no anel piridínico não está disponível para ressonância por se apresentar em um orbital p do mesmo plano do anel. Esse fator possivelmente interfere no funcionamento do mecanismo de polarização de spin, acarretando num valor de J menos positivo.

Analisando o complexo 2a, observa-se que o valor de J apresentado é muito discrepante de todos os dados apresentados. Um estudo publicado por Cheng-Xang e colaboradores (SHENG-CHENG; JUN-QIAN; YONG-FAN, 2003) avalia o efeito de substituintes halogênicos na constante de acoplamento em dímeros de Cu(II) com pontes metoxo, mostrando que a adição de grupos retiradores de elétrons reduz a densidade de spin nos orbitais O_{px} , O_{py} e Cu_{dxy} no núcleo Cu_2O_2 , causando a diminuição da força do acoplamento antiferromagnético entre os íons Cu(II). A presença do átomo de Cl coordenado aos centros metálicos de 2a pode também ser responsável pela disparidade entre os valores de J apresentados.

No entanto, para sabermos com certeza o mecanismo envolvido nas interações entre os centros metálicos dos complexos obtidos e para uma

melhor racionalização dos valores de J apresentados, seriam necessários estudos onde se determinam exatamente quais são os orbitais envolvidos no mecanismo de interação de troca, como o cálculo de densidade de spin e estudos de estudos de DFT.

5) CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Utilizando-se de ferramentas de química orgânica e inorgânica, neste trabalho foram obtidos dois ligantes do tipo oxamato (HEtpmo e H₂Et₂mpyba) e quatro precursores bimetalícos inéditos para a síntese de magnetos moleculares:

$\{[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$,

[Na₂[Na₄Cu₂(mpyba)₂(Cl)₂] · 10H₂O (2a), $\{[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_4[\text{Cu}_2(\text{mpyba})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}$ (2b) e $\{[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{K}_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{mpyba})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}$ (2c).

A cadeia ferromagnética $\{[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ é obtida pela hidrólise do ligante HEtpmo em meio básico, convertendo os grupos oxamato em oxalato. A medida de $\chi_M T$ versus T indica o acoplamento ferromagnético com $J = +1,14 \text{ cm}^{-1}$ entre os íons Cu(II) através das pontes oxalato por um mecanismo de ortogonalidade acidental dos orbitais magnéticos.

As propriedades magnéticas dos compostos 2a, 2b e 2c indicam acoplamento ferromagnético entre os íons Cu(II) através das pontes oxamato, com os valores de $J = +7,4, +1,3$ e $+6,85 \text{ cm}^{-1}$, valores muito menores que os encontrados para complexos com o ligante análogo H₂Et₂mpba, que estão na média de $J = 16 \text{ cm}^{-1}$. Contudo, ainda não há dados suficientes para se estabelecer uma coorelação entre os dados estruturais e magnéticos.

Como perspectivas estão estabelecidas a realização de cálculos teóricos de DFT para a elucidação do mecanismo de interação de troca entre os centros metálicos, a síntese dos compostos binucleares com outros metais de transição (Ni, Co, Mn) e dos sistemas bimetalícos.

6) REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEMAND, P. M. et al. On The Complexities of Short Range Ferromagnetic Exchange in a Nitronyl Nitroxide. **Syntetic Metals**, v. 43, p. 3291–3295, 1991.

BAIN, G. A.; BERRY, J. F. Diamagnetic Corrections and Pascal 's Constants. **Journal of Chemical Education**, v. 85, n. 4, p. 1–5, 2008.

BAKER, G. A. J.; RUSHBROOKE, G. S.; GILBERT, H. E. High-Temperature Series Expansions for the Spin-1/2 Heisenberg Moedel by the Method of Irreducible Representations os the Symmetric Group. **Physical Reviews**, v. 136, n. 5A, p. A1272, 1964.

BLEANEY, B.; D., B. K. Anomalous paramagnetism of copper acetate. **ProcRov. Soc. (London) A**, v. 214, p. 451, 1952.

CARLIN, R. L. **Magnetochemistry**. Berlin: Springer-Verlag, 1986.

CERVERA, B. et al. Tuning the nature of the exchange interaction in out-of-plane oximato-bridged dinuclear copper(II) complexes. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, n. 3, p. 395–402, 1997.

CHAVAN, S. A.; YAKHMI, J. V; GOPALAKRISHNAN, I. K. Molecular ferromagnets - a review. **Materials Science and Engineering: C**, p. 175–179, 1995.

CLEMENTE-LEÓN, M.; CORONADO, E.; LÓPEZ-JORDÀ, M. 2D and 3D bimetallic oxalate-based ferromagnets prepared by insertion of different Fe(III) spin crossover complexes. **Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)**, v. 39, n. 20, p. 4903–10, 28 maio 2010.

COEY, J. M. D. **Magnetism and Magnetic Materials**. 1. ed. [s.l.] Cambridge University Press, 2010.

CORONADO, E. et al. Pressure-tuning of magnetism and linkage isomerism in iron(II) hexacyanochromate. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 13, p. 4580–1, 6 abr. 2005.

CORONADO, E.; DUNBAR, K. R. Preface for the forum on molecular magnetism: the role of inorganic chemistry. **Inorganic chemistry**, v. 48, n. 8, p. 3293–5, 20 abr. 2009.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**. 2. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc., 2009.

DUL, M.-C. **CONCEPTION RATIONNELLE DE NANO-AIMANTS : UNE APPROCHE BASEE SUR LA PROGRAMMATION MOLECULAIRE**. [s.l.] l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE, 2009.

EARNSHAW, A. **Introduction to Magnetochemistry**. London: Academic Press, 1968. v. 41

FARRUGIA, L. J. ORTEP-3 for Windows - a version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI). **J. Appl. CrystL**, v. 18, n. 9, p. 565, 1997.

FARRUGIA, L. J. WinGX suite for smallmolecule single-crystal crystallography. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, p. 837–838, 1999.

FELTHAM, H. L. C. et al. A tetranuclear, macrocyclic 3d-4f complex showing single-molecule magnet behavior. **Inorganic chemistry**, v. 50, n. 10, p. 4232–4, 16 maio 2011.

FERNÁNDEZ, I. et al. Ferromagnetic Coupling through Spin Polarization in a Dinuclear Copper(II) Metallacyclopentane. **Angewandte Chemie**, v. 113, n. 16, p. 3129–3132, 17 ago. 2001.

GATTESCHI, D. et al. Molecular magnetism, status and perspectives. **Solid State Sciences**, v. 10, n. 12, p. 1701–1709, dez. 2008.

GATTESCHI, D. et al. Organizing and addressing magnetic molecules. **Inorganic chemistry**, v. 48, n. 8, p. 3408–19, 20 abr. 2009.

GIIDEL, H. U.; STUCKI, H.; LUDIBSC, A. The Crystal Structure of Manganese (II) Hexacyanochromate (III), $Mn_3[Cr(CN)_6] \cdot xH_2O$. **Inorganica Chimica Acta**, v. 333, n. 4, p. 121–124, 1972.

GROVE, H. et al. Syntheses, crystal structures and magnetic properties of polynuclear 1,4,5,8,9,12-hexaazatriphenylene (hat)-bridged copper(II) complexes. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, n. 7, p. 1029–1034, 2001.

GUEDES, G. P. et al. COMPOSTOS MAGNÉTICOS MOLECULARES - O DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MATERIAIS MAGNÉTICOS NANOESTRUTURADOS Guilherme. **Química Nova**, v. 33, n. 8, p. 1756–1764, 2010.

GUILLOU, O. et al. New 3-D La(III)-Cu(II)-containing coordination polymer with a high potential porosity. **Inorganic chemistry**, v. 45, n. 21, p. 8468–70, 16 out. 2006.

HATLEVIK, Ø. et al. Enhancement of the Magnetic Ordering Temperature and Air Stability of a Mixed Valent Vanadium Hexacyanochromate(III) Magnet to 99 °C (372 K). **Advanced Materials**, v. 11, n. 11, p. 914–918, ago. 1999.

HORSCH, M. A.; LAMM, M. H.; GLOTZER, S. C. Tethered Nano Building Blocks: Toward a Conceptual Framework for Nanoparticle Self-Assembly. **Nano Letters**, v. 3, n. 10, p. 1341–1346, out. 2003.

KAHN, M. L. et al. Systematic Investigation of the Nature of The Coupling between a Ln(III) Ion (Ln = Ce(III) to Dy(III)) and Its Aminoxyl Radical Ligands. Structural and Magnetic Characteristics of a Series of {Ln(organic radical) 2 } Compounds and the Related {Ln(Nitrone)}. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, n. 14, p. 3413–3421, abr. 2000.

KAHN, O. **Molecular Magnetism** London & New York VCH, , 1993.

KAHN, O. Chemistry and physics of supramolecular magnetic materials. **Accounts of chemical research**, v. 33, n. 10, p. 647–57, out. 2000.

KAHN, O.; BRIAT, B. Exchange interaction in polynuclear complexes. Part 1. Principles, model and application to the binuclear complexes of chromium(III). **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2**, v. 72, p. 268, 1976.

KINOSHITA, M. p -nitrophenyl nitronyl nitroxide : the first organic ferromagnet. **Phis. Trans. R. Soc. Lond. A**, v. 357, p. 2855–2872, 1999.

MABBS, F. E.; MACHIN, D. J. **Magnetism and Transition Metal Complexes**. London: Chapman & Hall, 1973.

MACRAE, C. F. et al. Mercury CSD 2.0 – new features for the visualization and investigation of crystal structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 41, n. 2, p. 466–470, 8 mar. 2008.

MAHATA, P.; SANKAR, G.; NATARAJAN, S. A novel sheet 4f – 3d mixed-metal pyridine dicarboxylate : synthesis , structure , photophysical properties and its transformation to a perovskite oxide { . v. 175, n. c, p. 5787–5789, 2005.

MARÍN, E. P. **Oxamatocomplejos: Química Supramolecular y Propiedades Magnéticas**. [s.l.] Universitat de València, 2006.

MAS-BALLESTÉ, R. et al. Towards Molecular Wires Based on Metal-Organic Frameworks. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2009, n. 20, p. 2885–2896, 16 jun. 2009.

MROZI, J.; MROZIŃSKI, J. New trends of molecular magnetism. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 249, n. 21-22, p. 2534–2548, nov. 2005.

NAGASHIMA, H.; YOSHIOKA, N.; INOUE, H. Synthesis and magnetic properties of nitronyl nitroxide radicals carrying a purine ring. v. 20, p. 1151–1155, 2001.

PARDO, E. et al. Solid-State Anion–Guest Encapsulation by Metallosupramolecular Capsules Made from Two Tetranuclear Copper(II) Complexes. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2007, n. 29, p. 4569–4573, out. 2007.

PARDO, E. et al. Ligand design for multidimensional magnetic materials: a metallosupramolecular perspective. **Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)**, n. 21, p. 2780–805, 7 jun. 2008.

PARDO, E. et al. Molecular-programmed self-assembly of homo- and heterometallic tetranuclear coordination compounds: synthesis, crystal structures, and magnetic properties of rack-type Cu(II)(2)M(II)(2) complexes (M = Cu and Ni) with tetranucleating phenylenedioxamato bri. **Inorganic chemistry**, v. 48, n. 11, p. 4661–73, 1 jun. 2009.

PARDO, E. et al. Oligo-m-phenyleneoxalamide copper(II) mesocates as electro-switchable ferromagnetic metal-organic wires. **Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)**, v. 16, n. 43, p. 12838–51, 15 nov. 2010.

PAVIA, D. et al. **Introduction to Spectroscopy**. 4. ed. [s.l.] Cengage Learning, 2008. v. 2004

PEREIRA, C. L. M. et al. A Crystalline Phase Transition and Optical Properties in a CollCull Oxamato-Bridged Ferrimagnetic Chain. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2005, n. 24, p. 5018–5025, dez. 2005.

QU, X. et al. Structural and Magnetic Properties of Two Copper(II) Complexes Based on Dinuclear Copper(II) Metallacyclophane. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2008, n. 8, p. 1287–1292, 2008.

ROQUES, N. et al. Self-assembly of carboxylic substituted PTM radicals: From weak ferromagnetic interactions to robust porous magnets. **Polyhedron**, v. 26, n. 9-11, p. 1934–1948, jun. 2007.

RUIZ, R. et al. Coordination chemistry of N,N'-bis(coordinating group substituted)oxamides: a rational design of nuclearity tailored polynuclear complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 193-195, p. 1069–1117, out. 1999.

SATO, O.; TAO, J.; ZHANG, Y.-Z. Control of magnetic properties through external stimuli. **Angewandte Chemie (International ed. in English)**, v. 46, n. 13, p. 2152–87, jan. 2007.

SESSOLI, R. et al. Magnetic bistability in a metal-ion cluster. **Nature**, v. 365, n. 6442, p. 141–143, 9 set. 1993.

SHELDRIK, G. M. A short history of SHELX. **Acta crystallographica. Section A, Foundations of crystallography**, v. 64, n. Pt 1, p. 112–22, jan. 2008.

SHENG-CHENG, X.; JUN-QIAN, L.; YONG-FAN, Z. Effect of halogen displacements on the exchange coupling in methyloxo-bridged binuclear copper (II) complexes: A density functional study. **Chemical Physics Letters**, v. 370, p. 170–179, 2003.

STUMPF, H. et al. A Molecular-Based Magnet with a Fully Interlocked Three-Dimensional Structure. **Science**, v. 261, p. 447–449, 1993a.

STUMPF, H. et al. Dimensionality of MnII CuII Bimetallic Compounds and Design of Molecular-Based Magnets. **Journal of American Chemical Society**, v. 115, p. 6738–6745, 1993b.

TAMURA, M. et al. Bulk ferromagnetism in the β -phase crystal of the p-nitrophenyl nitronyl nitroxide radical. **Chemical Physics Letters**, v. 186, n. 4-5, p. 401–404, nov. 1991.

TELFER, S. G. What Are These Things Called MOFs ? n. January, p. 9–14, 2010.

TERCERO, J. et al. New oxamato-bridged trinuclear Cu(II)-Cu(II)-Cu(II) complexes with hydrogen-bond supramolecular structures: synthesis and magneto-structural studies. **Inorganic chemistry**, v. 41, n. 21, p. 5373–81, 21 out. 2002.

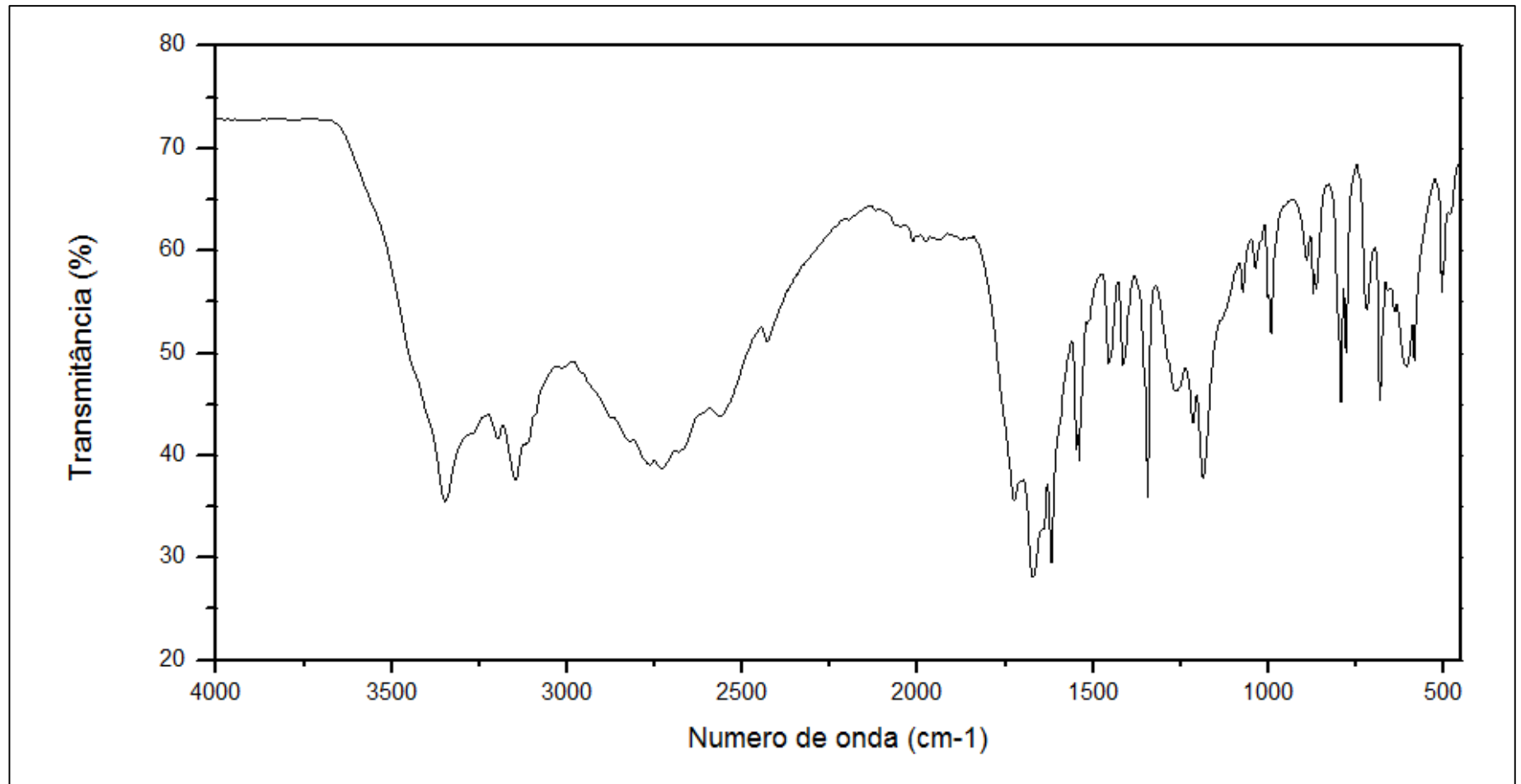
VERDAGUER, M. Rational synthesis of molecular magnetic materials: a tribute to Olivier Kahn. **Polyhedron**, v. 20, n. 11-14, p. 1115–1128, maio 2001.

ZHAO, B. et al. A promising Mg(II)-ion-selective luminescent probe: structures and properties of Dy-Mn polymers with high symmetry. **Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)**, v. 12, n. 1, p. 149–58, 16 dez. 2005.

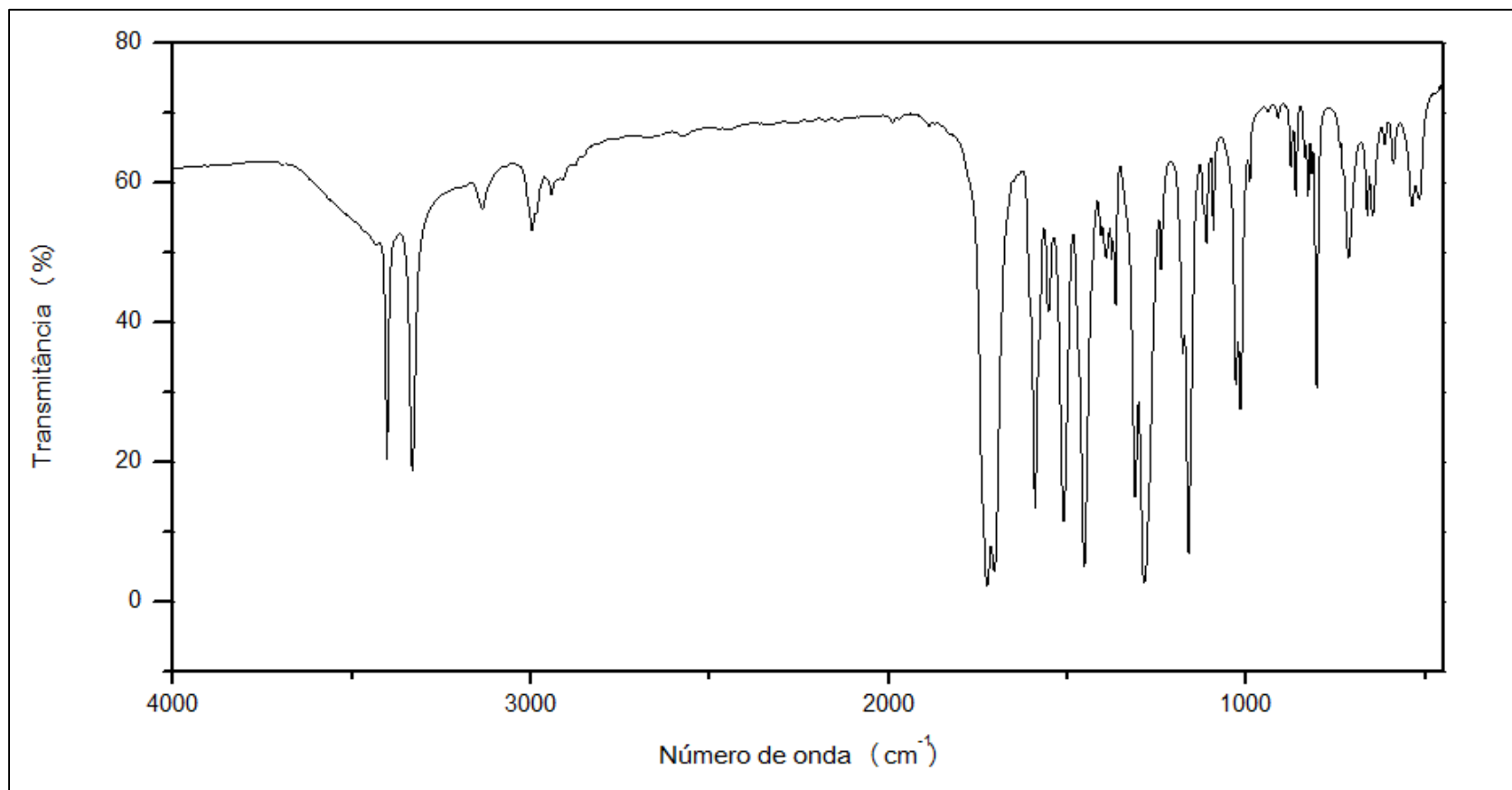
7) ANEXOS

Espectros de FTIR

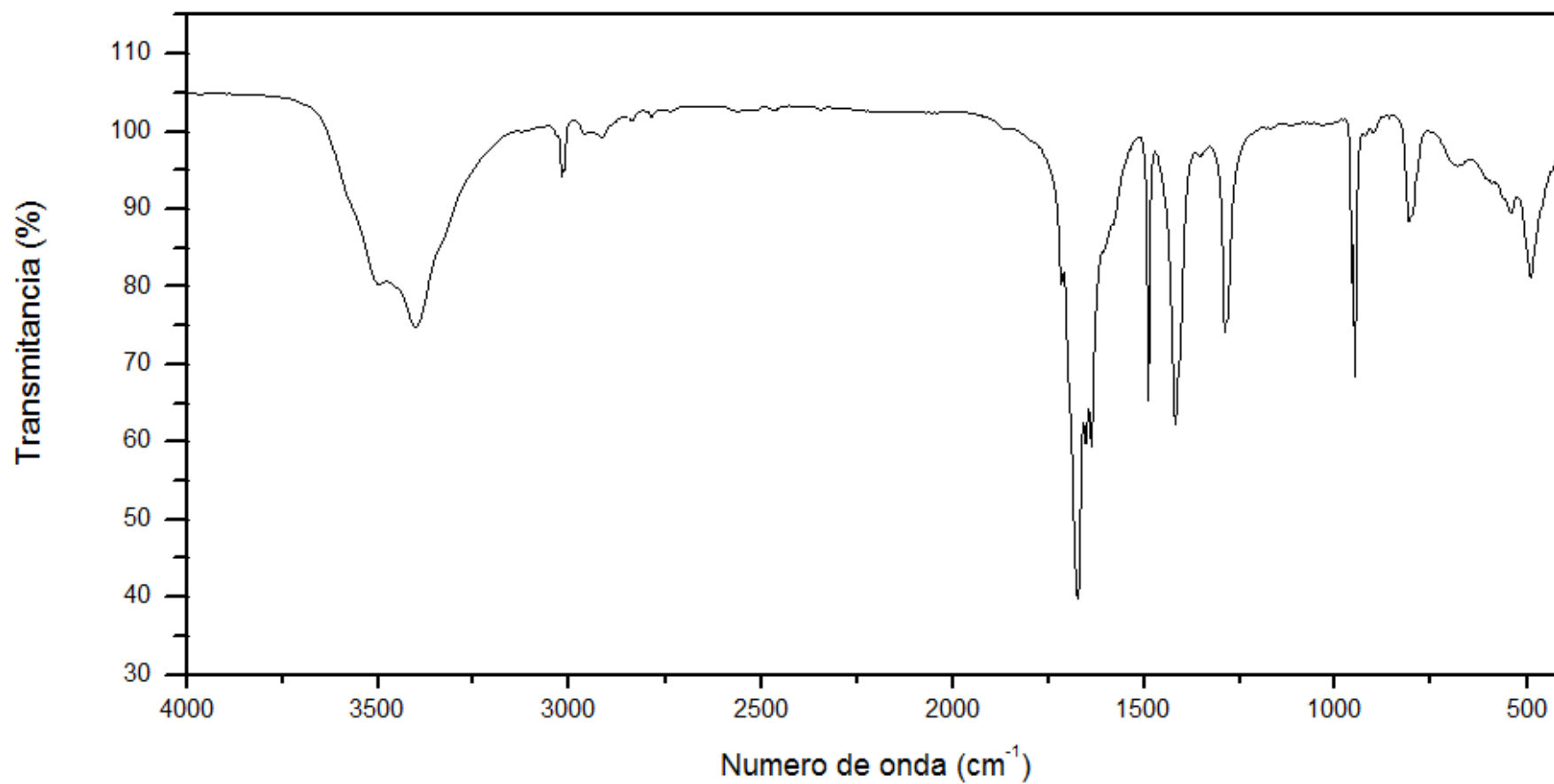
Ligante HEtpmo



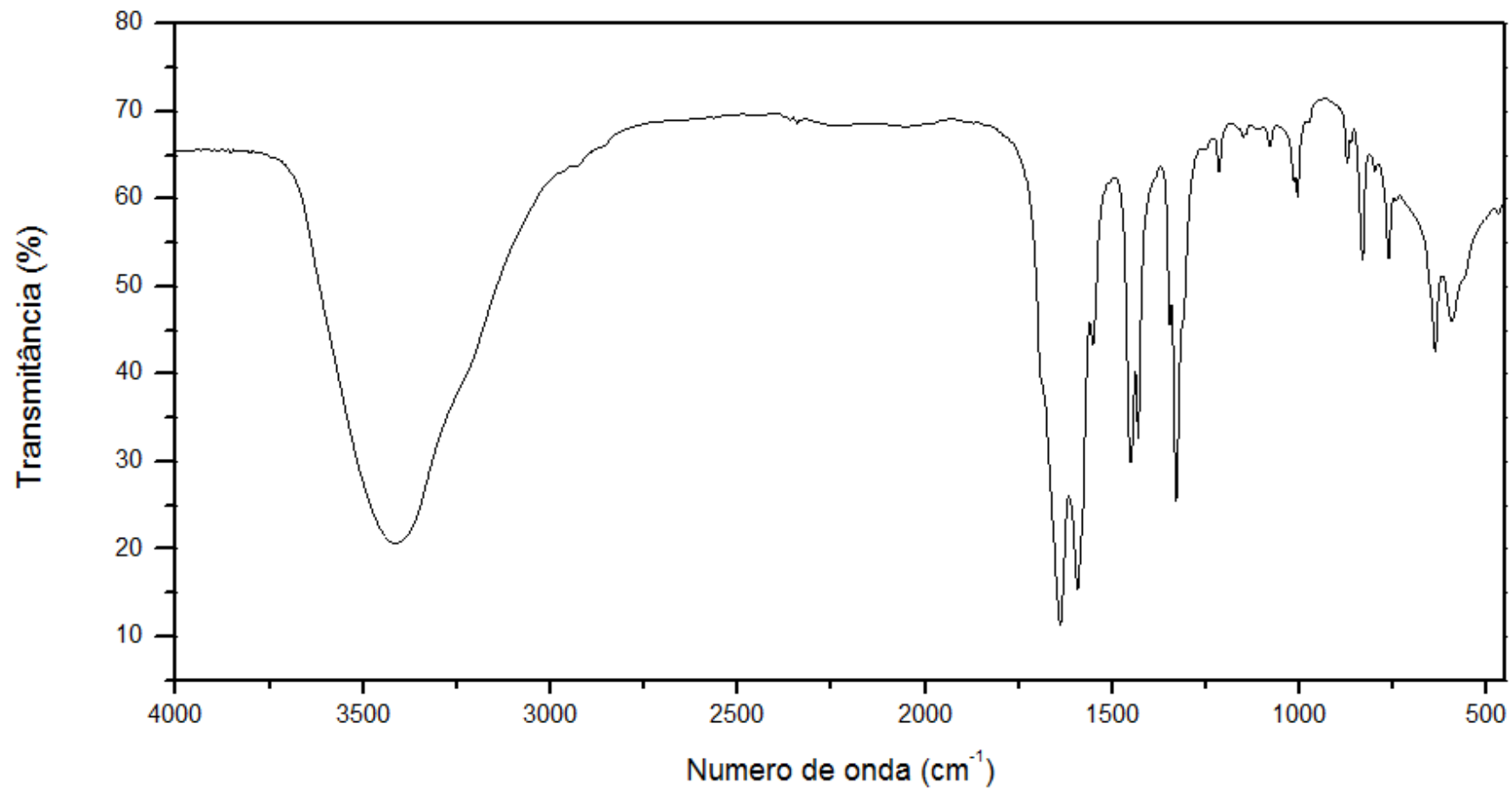
ligante H₂Et₂mpyba



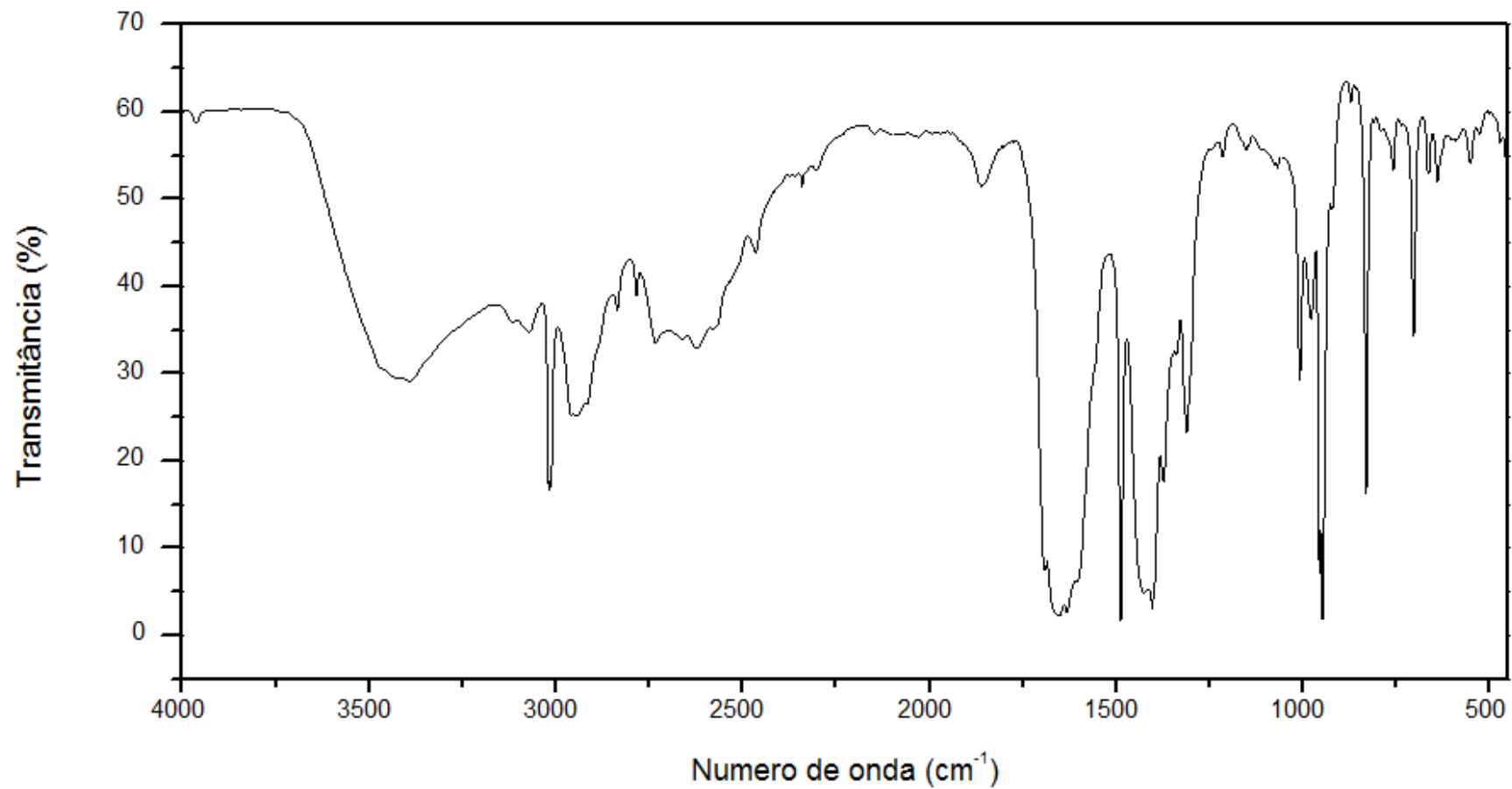
Complejo $\{[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$.



Complexo $\text{Na}_2[\text{Na}_4\text{Cu}_2(\text{mpyba})_2(\text{Cl})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

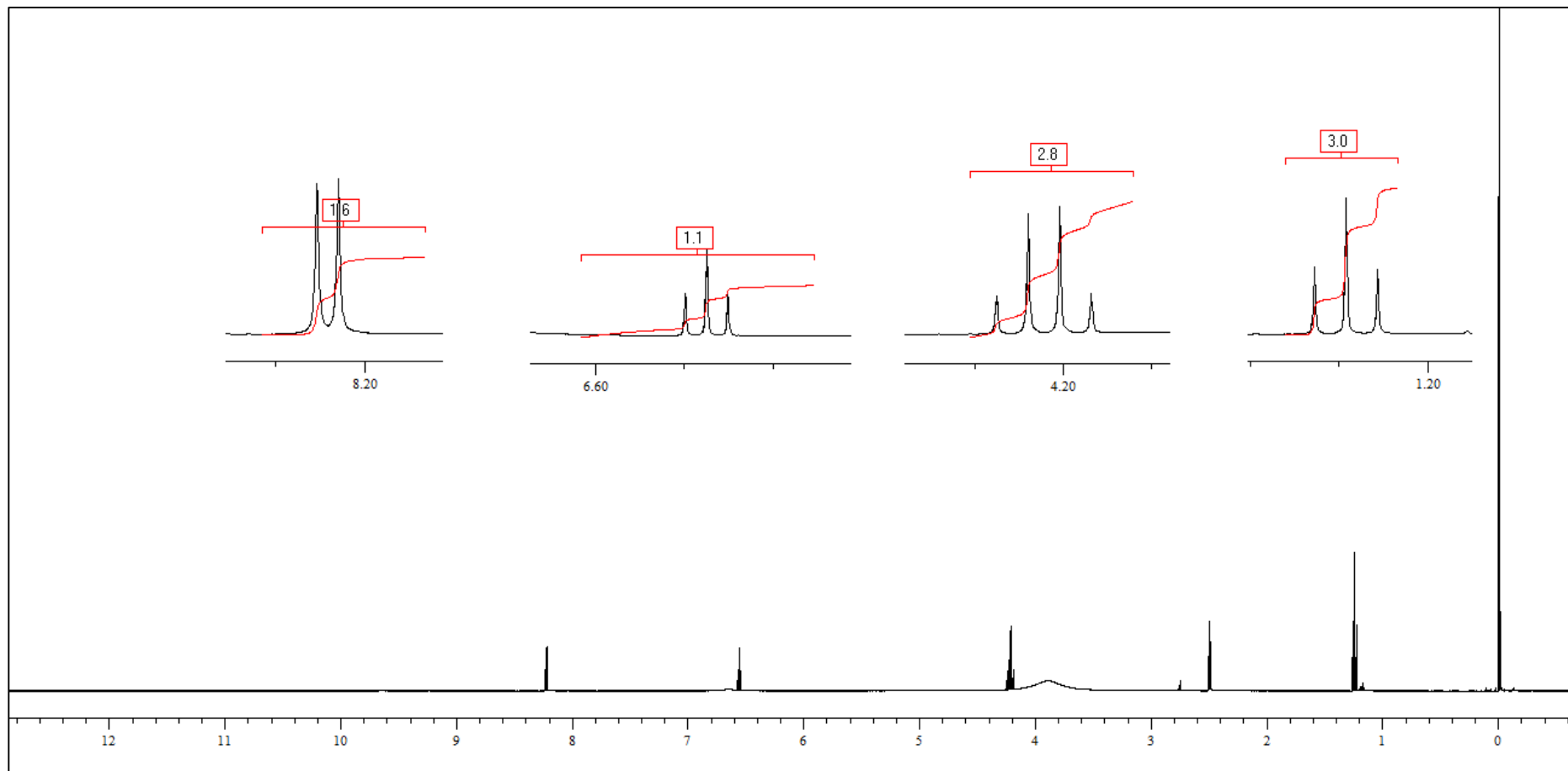


Complexo $\{[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_4[\text{Cu}_2(\text{mpyba})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}$

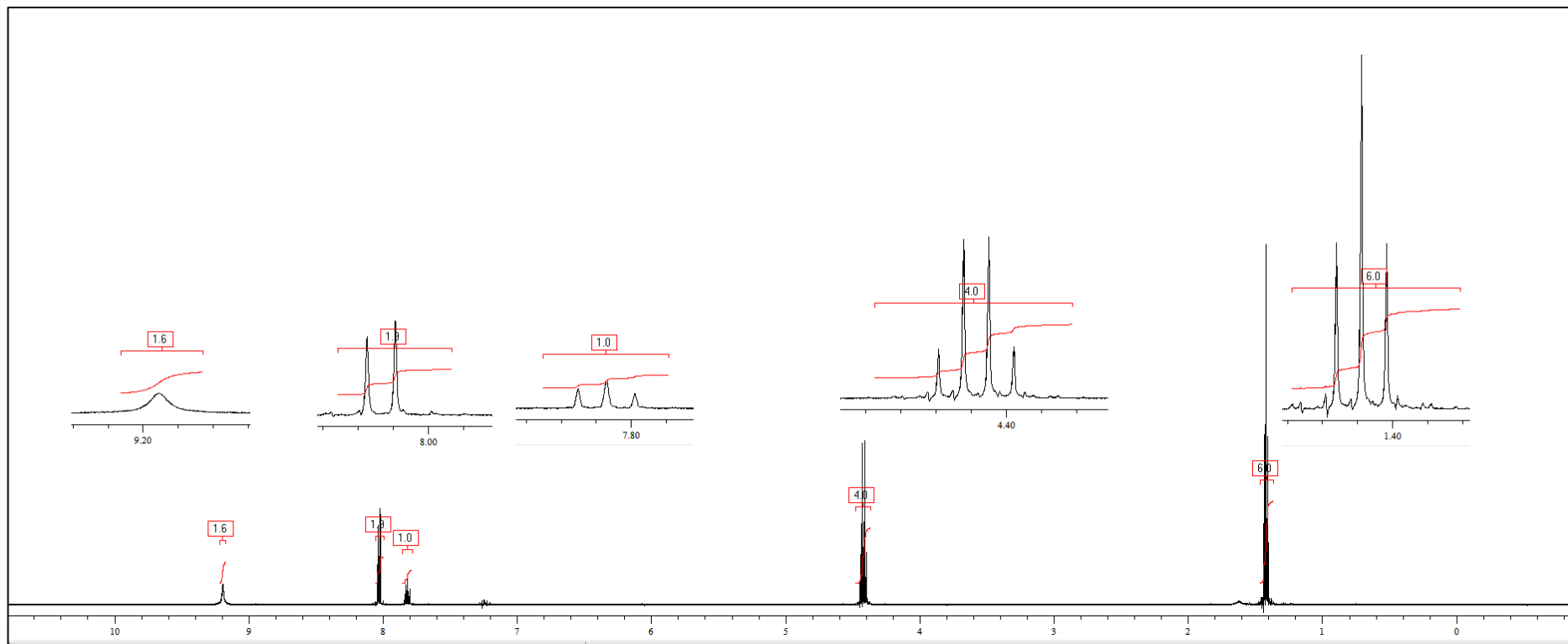


Espectros de RMN

- Espectro de RMN do ligante HETpmo



Espectro de RMN do ligante H₂Et₂mpyba



DADOS CRISTALOGRAFICOS COMPLEMENTARES

COMPLEXO Na₂[Na₄Cu₂(mpyba)₂(Cl)₂]·12H₂O

Dados sobre o cristal e sobre o refinamento da estrutura 2a

Código de Identificação	2a
Fórmula Empírica	C14.50 H5 Cl Cu1.50 N4 Na3 O6
Peso molecular	530.95
Temperatura da análise	296(2) K
Comprimento de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino e Grupo Espacial	Pbcm, orthorrombic
Dimensões da Cella Unitária	a = 13.0966(8) Å alpha = 90 deg. b = 21.1127(13) Å beta = 90 deg. c = 14.9035(8) Å gamma = 90 deg.
Volume	4120.9(4) Å ³
Densidade Calculada	8, 1.712 Mg/m ³
Coefficiente de Absorção	1.794 mm ⁻¹
F(000)	2092
Ângulo teta de coleta	1.55 to 26.38 deg.
Índices limite	-16<=h<=16, -26<=k<=26, -11<=l<=18
Reflexões Coletadas	43486 / 4383 [R(int) = 0.0377]
Completeza	26.38 100.0 %
Correção de Absorção	None
Método de Refinamento	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4383 / 2 / 301
Goodness-of-fit on F ²	1.040
Índice R Final [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0500, wR2 = 0.1369
R indice (all data)	R1 = 0.0622, wR2 = 0.1466

Coordenadas Atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros deslocamento isotrópico equivalentes

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	6634(1)	4949(1)	183(1)	27(1)
N(3)	7365(3)	5578(2)	2500	21(1)
O(4)	7629(2)	6653(1)	969(2)	35(1)
O(6)	6321(2)	5700(1)	-575(2)	33(1)
Na(2)	7792(2)	7500	0	35(1)
O(3)	5811(2)	4440(1)	-637(2)	37(1)
N(1)	6667(3)	4143(2)	2500	21(1)
Na(1)	4867(2)	2500	0	30(1)
N(2)	6633(2)	4167(1)	920(2)	25(1)
N(4)	7303(2)	5585(1)	931(2)	23(1)
C(2)	7877(3)	5497(2)	1734(2)	22(1)
C(3)	7243(3)	6166(2)	623(2)	24(1)
C(4)	6646(3)	6221(2)	-264(2)	25(1)
C(5)	7154(3)	4016(2)	1731(2)	23(1)
C(6)	6150(3)	3690(2)	524(2)	26(1)
O(1)	6063(2)	3135(1)	803(2)	36(1)
C(8)	8121(3)	3755(2)	1701(2)	39(1)
C(9)	8602(5)	3624(4)	2500	50(2)
O(5)	6521(2)	6751(1)	-605(2)	35(1)
O(2)	5267(2)	3449(1)	-839(2)	34(1)
C(9O)	5696(3)	3863(2)	-397(2)	27(1)
C(12)	8892(3)	5329(2)	1698(2)	39(1)
C(14)	9402(5)	5242(4)	2500	50(2)
Na(5)	5228(2)	3386(1)	7500	36(1)
O(4W)	3461(3)	2939(2)	7500	41(1)
O(5W)	5587(4)	2310(2)	7500	44(1)
O(2W)	4783(3)	4451(2)	7500	54(1)
O(3W)	6987(5)	3796(5)	7500	117(3)
Cl(1)	8397(1)	4657(1)	9280(1)	98(1)
O(1W)	8997(3)	7010(2)	-995(3)	80(1)
Na(4)	3811(2)	1859(1)	7500	79(1)
O(6W)	2098(4)	1540(3)	7500	70(2)
O(7W)	4516(4)	900(2)	7500	93(2)
Na(6)	6019(3)	5033(2)	8079(2)	48(1)
Na(3)	2265(5)	227(3)	7500	143(2)
O(9W)	7718(7)	2500	0	156(4)
O(8W)	9684(5)	5892(3)	-392(5)	142(3)
O(11W)	9533(5)	8110(2)	-1673(5)	153(3)
O(10W)	11309(13)	8311(6)	-1044(11)	344(9)

Comprimentos e ângulos de ligação para o complexo 2a

Cu(1)-O(3)	1.952(2)	C(3)-C(4)	1.540(5)
Cu(1)-N(4)	1.953(3)	C(4)-O(5)	1.239(4)
Cu(1)-N(2)	1.983(3)	C(5)-C(8)	1.383(5)
Cu(1)-O(6)	1.990(2)	C(6)-O(1)	1.248(4)
Cu(1)-Cl(1)#1	2.7430(18)	C(6)-C(9O)	1.539(5)
Cu(1)-Na(6)#1	3.242(3)	C(8)-C(9)	1.375(5)
N(3)-C(2)	1.335(4)	C(8)-H(8)	0.9300
N(3)-C(2)#2	1.335(4)	C(9)-C(8)#2	1.375(5)
O(4)-C(3)	1.256(4)	C(9)-H(9)	0.9300
O(4)-Na(2)	2.308(2)	O(5)-Na(1)#4	2.573(3)
O(6)-C(4)	1.267(4)	O(5)-Na(4)#8	2.866(3)
O(6)-Na(6)#1	2.483(4)	O(2)-C(9O)	1.229(4)
Na(2)-O(4)#3	2.308(2)	O(2)-Na(5)#1	2.479(2)
Na(2)-O(1W)#3	2.400(4)	C(12)-C(14)	1.382(5)
Na(2)-O(1W)	2.400(4)	C(12)-H(12)	0.9300
Na(2)-O(5)	2.468(3)	C(14)-C(12)#2	1.382(5)
Na(2)-O(5)#3	2.468(3)	C(14)-H(14)	0.9300
Na(2)-C(3)	3.050(3)	Na(5)-O(5W)	2.321(4)
Na(2)-C(3)#3	3.050(3)	Na(5)-O(2W)	2.324(4)
Na(2)-C(4)	3.115(4)	Na(5)-O(3W)	2.461(7)
Na(2)-C(4)#3	3.115(4)	Na(5)-O(2)#2	2.479(2)
Na(2)-Na(1)#4	3.482(3)	Na(5)-O(2)#9	2.479(2)
O(3)-C(9O)	1.280(4)	Na(5)-O(4W)	2.498(5)
O(3)-Na(6)#1	2.303(4)	Na(5)-Na(4)	3.720(4)
N(1)-C(5)#2	1.339(4)	Na(5)-Na(6)	3.730(4)
N(1)-C(5)	1.339(4)	Na(5)-Na(6)#10	3.730(4)
Na(1)-O(1)	2.385(3)	Na(5)-Na(1)#11	4.1956(10)
Na(1)-O(1)#5	2.385(3)	Na(5)-Na(1)#9	4.1956(10)
Na(1)-O(2)#5	2.420(2)	Na(5)-H(5W)	2.6150
Na(1)-O(2)	2.420(2)	O(4W)-Na(4)	2.326(5)
Na(1)-O(5)#6	2.573(3)	O(4W)-H(7W)	0.8424
Na(1)-O(5)#4	2.573(3)	O(5W)-Na(4)	2.513(6)
Na(1)-C(6)#5	3.122(4)	O(5W)-H(9W)	0.8423
Na(1)-C(6)	3.122(4)	O(2W)-Na(6)	2.207(5)
Na(1)-Na(2)#4	3.482(3)	O(2W)-Na(6)#10	2.207(5)
Na(1)-Na(5)#7	4.1956(10)	O(2W)-H(3W)	0.9123
Na(1)-Na(5)#1	4.1956(10)	O(2W)-H(4W)	0.7362
Na(1)-Na(4)#1	4.1985(15)	O(3W)-H(5W)	0.9101
N(2)-C(6)	1.327(4)	Cl(1)-Cu(1)#9	2.7430(18)
N(2)-C(5)	1.424(4)	Cl(1)-Na(3)#12	3.040(4)
N(4)-C(3)	1.314(4)	O(1W)-H(1W)	0.9636
N(4)-C(2)	1.425(4)	O(1W)-H(2W)	0.8317
C(2)-C(12)	1.376(5)	Na(4)-O(7W)	2.226(5)

Na(4)-O(6W)	2.342(6)	Na(6)-O(6)#9	2.483(4)
Na(4)-O(5)#13	2.866(3)	Na(6)-Cu(1)#9	3.242(3)
Na(4)-O(5)#14	2.866(3)	Na(6)-Na(4)#12	3.957(4)
Na(4)-Na(6)#15	3.957(4)	Na(6)-H(4W)	1.6712
Na(4)-Na(6)#6	3.957(4)	Na(3)-Na(6)#15	2.442(7)
Na(4)-Na(3)	3.996(7)	Na(3)-Na(6)#6	2.442(7)
Na(4)-Na(1)#9	4.1985(15)	Na(3)-Cl(1)#15	3.040(4)
Na(4)-Na(1)#11	4.1985(15)	Na(3)-Cl(1)#6	3.040(4)
Na(4)-H(11W)	2.6360	O(9W)-H(17W)	0.8530
Na(4)-H(14W)	2.5551	O(9W)-H(18W)	0.8502
O(6W)-Na(3)	2.781(9)	O(8W)-H(15W)	0.9172
O(6W)-H(11W)	0.7293	O(8W)-H(16W)	0.8557
O(7W)-Na(6)#15	2.141(5)	O(11W)-H(21W)	1.0053
O(7W)-Na(6)#6	2.141(5)	O(11W)-H(22W)	0.8264
O(7W)-H(13W)	0.8438	O(10W)-H(19W)	0.9902
O(7W)-H(14W)	0.9424	O(10W)-H(20W)	0.8076
Na(6)-Na(6)#10	1.725(7)	O(3)-Cu(1)-N(4)	169.67(12)
Na(6)-O(7W)#12	2.141(5)	O(3)-Cu(1)-N(2)	83.59(11)
Na(6)-O(3)#9	2.303(4)	N(4)-Cu(1)-N(2)	104.83(11)
Na(6)-Na(3)#12	2.442(7)	O(3)-Cu(1)-O(6)	88.25(10)
N(4)-Cu(1)-O(6)	82.48(11)	O(1W)-Na(2)-O(5)	86.64(13)
N(2)-Cu(1)-O(6)	167.96(12)	O(4)-Na(2)-O(5)#3	101.86(11)
O(3)-Cu(1)-Cl(1)#1	91.98(10)	O(4)#3-Na(2)-O(5)#3	70.72(9)
N(4)-Cu(1)-Cl(1)#1	93.23(10)	O(1W)#3-Na(2)-O(5)#3	86.64(13)
N(2)-Cu(1)-Cl(1)#1	94.86(10)	O(1W)-Na(2)-O(5)#3	161.06(12)
O(6)-Cu(1)-Cl(1)#1	94.25(9)	O(5)-Na(2)-O(5)#3	95.16(15)
O(3)-Cu(1)-Na(6)#1	44.56(9)	O(4)-Na(2)-C(3)	22.02(9)
N(4)-Cu(1)-Na(6)#1	128.77(10)	O(4)#3-Na(2)-C(3)	52.07(11)
N(2)-Cu(1)-Na(6)#1	25.53(10)	O(1W)#3-Na(2)-C(3)	11.38(12)
O(6)-Cu(1)-Na(6)#1	49.92(9)	O(1W)-Na(2)-C(3)	86.85(12)
Cl(1)#1-Cu(1)-Na(6)#1	75.36(9)	O(5)-Na(2)-C(3)	50.25(9)
C(2)-N(3)-C(2)#2	117.5(4)	O(5)#3-Na(2)-C(3)	08.78(11)
C(3)-O(4)-Na(2)	114.4(2)	O(4)-Na(2)-C(3)#3	152.07(11)
C(4)-O(6)-Cu(1)	114.5(2)	O(4)#3-Na(2)-C(3)#3	22.02(9)
C(4)-O(6)-Na(6)#1	147.3(2)	O(1W)#3-Na(2)-C(3)#3	86.85(12)
Cu(1)-O(6)-Na(6)#1	92.26(12)	O(1W)-Na(2)-C(3)#3	111.38(13)
O(4)-Na(2)-O(4)#3	69.39(18)	O(5)-Na(2)-C(3)#3	108.78(11)
O(4)-Na(2)-O(1W)#3	90.45(13)	O(5)#3-Na(2)-C(3)#3	50.25(9)
O(4)#3-Na(2)-O(1W)#3	96.54(13)	C(3)-Na(2)-C(3)#3	152.77(16)
O(4)-Na(2)-O(1W)	96.54(13)	O(4)-Na(2)-C(4)	50.43(9)
O(4)#3-Na(2)-O(1W)	90.45(13)	O(4)#3-Na(2)-C(4)	123.22(11)
O(1W)#3-Na(2)-O(1W)	97.8(2)	O(1W)#3-Na(2)-C(4)	140.23(12)
O(4)-Na(2)-O(5)	70.72(9)	O(1W)-Na(2)-C(4)	82.25(12)
O(4)#3-Na(2)-O(5)	101.86(11)	O(5)-Na(2)-C(4)	21.98(8)
O(1W)#3-Na(2)-O(5)	161.06(12)	O(5)#3-Na(2)-C(4)	106.10(11)

C(3)-Na(2)-C(4)	28.92(9)	O(2)-Na(1)-C(6)#5	114.90(11)
C(3)#3-Na(2)-C(4)	130.43(11)	O(5)#6-Na(1)-C(6)#5	78.31(9)
O(4)-Na(2)-C(4)#3	123.22(11)	O(5)#4-Na(1)-C(6)#5	164.31(10)
O(4)#3-Na(2)-C(4)#3	50.43(9)	O(1)-Na(1)-C(6)	21.28(8)
O(1W)#3-Na(2)-C(4)#3	82.25(12)	O(1)#5-Na(1)-C(6)	103.00(12)
O(1W)-Na(2)-C(4)#3	140.23(12)	O(2)#5-Na(1)-C(6)	114.90(11)
O(5)-Na(2)-C(4)#3	106.10(11)	O(2)-Na(1)-C(6)	49.17(8)
O(5)#3-Na(2)-C(4)#3	21.98(8)	O(5)#6-Na(1)-C(6)	164.31(10)
C(3)-Na(2)-C(4)#3	30.43(11)	O(5)#4-Na(1)-C(6)	78.31(9)
C(3)#3-Na(2)-C(4)#3	28.92(9)	C(6)#5-Na(1)-C(6)	114.90(15)
C(4)-Na(2)-C(4)#3	22.40(15)	O(1)-Na(1)-Na(2)#4	131.07(8)
O(4)-Na(2)-Na(1)#4	84.69(9)	O(1)#5-Na(1)-Na(2)#4	131.07(8)
O(4)#3-Na(2)-Na(1)#4	84.69(9)	O(2)#5-Na(1)-Na(2)#4	102.49(8)
O(1W)#3-Na(2)-Na(1)#4		O(2)-Na(1)-Na(2)#4	102.49(8)
131.12(12)		O(5)#6-Na(1)-Na(2)#4	45.06(7)
O(1W)-Na(2)-Na(1)#4		O(5)#4-Na(1)-Na(2)#4	45.06(7)
131.12(12)		C(6)#5-Na(1)-Na(2)#4	22.55(7)
O(5)-Na(2)-Na(1)#4	47.58(8)	C(6)-Na(1)-Na(2)#4	122.55(7)
O(5)#3-Na(2)-Na(1)#4	47.58(8)	O(1)-Na(1)-Na(5)#7	74.40(7)
C(3)-Na(2)-Na(1)#4	76.39(8)	O(1)#5-Na(1)-Na(5)#7	96.95(7)
C(3)#3-Na(2)-Na(1)#4	76.39(8)	O(2)#5-Na(1)-Na(5)#7	31.50(6)
C(4)-Na(2)-Na(1)#4	61.20(7)	O(2)-Na(1)-Na(5)#7	143.51(7)
C(4)#3-Na(2)-Na(1)#4	61.20(7)	O(5)#6-Na(1)-Na(5)#7	96.70(7)
C(9O)-O(3)-Cu(1)	114.5(2)	O(5)#4-Na(1)-Na(5)#7	92.42(7)
C(9O)-O(3)-Na(6)#1	139.8(2)	C(6)#5-Na(1)-Na(5)#7	78.62(7)
Cu(1)-O(3)-Na(6)#1	8.96(13)	C(6)-Na(1)-Na(5)#7	94.37(7)
C(5)#2-N(1)-C(5)	117.8(4)	Na(2)#4-Na(1)-Na(5)#7	96.46(4)
O(1)-Na(1)-O(1)#5	97.87(16)	O(1)-Na(1)-Na(5)#1	96.95(7)
O(1)-Na(1)-O(2)#5	93.69(10)	O(1)#5-Na(1)-Na(5)#1	74.40(7)
O(1)#5-Na(1)-O(2)#5	69.60(9)	O(2)#5-Na(1)-Na(5)#1	143.51(7)
O(1)-Na(1)-O(2)	69.60(9)	O(2)-Na(1)-Na(5)#1	31.50(6)
O(1)#5-Na(1)-O(2)	93.69(10)	O(5)#6-Na(1)-Na(5)#1	92.42(7)
O(2)#5-Na(1)-O(2)	55.01(17)	O(5)#4-Na(1)-Na(5)#1	96.70(7)
O(1)-Na(1)-O(5)#6	170.39(9)	C(6)#5-Na(1)-Na(5)#1	94.37(7)
O(1)#5-Na(1)-O(5)#6	86.68(9)	C(6)-Na(1)-Na(5)#1	78.62(7)
O(2)#5-Na(1)-O(5)#6	79.90(9)	Na(2)#4-Na(1)-Na(5)#1	96.46(4)
O(2)-Na(1)-O(5)#6	118.74(9)	Na(5)#7-Na(1)-Na(5)#1	167.07(9)
O(1)-Na(1)-O(5)#4	86.68(9)	O(1)-Na(1)-Na(4)#1	147.48(8)
O(1)#5-Na(1)-O(5)#4	170.39(9)	O(1)#5-Na(1)-Na(4)#1	65.77(8)
O(2)#5-Na(1)-O(5)#4	118.74(9)	O(2)#5-Na(1)-Na(4)#1	105.25(7)
O(2)-Na(1)-O(5)#4	79.90(9)	O(2)-Na(1)-Na(4)#1	83.08(6)
O(5)#6-Na(1)-O(5)#4	90.13(14)	O(5)#6-Na(1)-Na(4)#1	42.09(7)
O(1)-Na(1)-C(6)#5	03.00(12)	O(5)#4-Na(1)-Na(4)#1	106.06(9)
O(1)#5-Na(1)-C(6)#5	21.28(8)	C(6)#5-Na(1)-Na(4)#1	72.30(7)
O(2)#5-Na(1)-C(6)#5	49.17(8)	C(6)-Na(1)-Na(4)#1	131.20(7)
		Na(2)#4-Na(1)-Na(4)#1	70.76(5)

Na(5)#7-Na(1)-Na(4)#1		Na(1)#4-O(5)-Na(4)#8	100.91(10)
132.96(5)		C(9O)-O(2)-Na(1)	114.2(2)
Na(5)#1-Na(1)-Na(4)#1		C(9O)-O(2)-Na(5)#1	125.7(2)
52.61(4)		Na(1)-O(2)-Na(5)#1	117.83(10)
C(6)-N(2)-C(5)	115.9(3)	O(2)-C(9O)-O(3)	125.5(3)
C(6)-N(2)-Cu(1)	112.7(2)	O(2)-C(9O)-C(6)	119.1(3)
C(5)-N(2)-Cu(1)	131.0(2)	O(3)-C(9O)-C(6)	115.4(3)
C(3)-N(4)-C(2)	116.6(3)	C(2)-C(12)-C(14)	117.9(4)
C(3)-N(4)-Cu(1)	114.6(2)	C(2)-C(12)-H(12)	121.1
C(2)-N(4)-Cu(1)	128.8(2)	C(14)-C(12)-H(12)	121.1
N(3)-C(2)-C(12)	123.5(3)	C(12)#2-C(14)-C(12)	119.8(5)
N(3)-C(2)-N(4)	115.9(3)	C(12)#2-C(14)-H(14)	120.1
C(12)-C(2)-N(4)	120.7(3)	C(12)-C(14)-H(14)	120.1
O(4)-C(3)-N(4)	126.7(3)	O(5W)-Na(5)-O(2W)	177.18(19)
O(4)-C(3)-C(4)	119.7(3)	O(5W)-Na(5)-O(3W)	98.9(3)
N(4)-C(3)-C(4)	113.6(3)	O(2W)-Na(5)-O(3W)	83.9(3)
O(4)-C(3)-Na(2)	43.53(16)	O(5W)-Na(5)-O(2)#2	92.80(7)
N(4)-C(3)-Na(2)	162.8(3)	O(2W)-Na(5)-O(2)#2	87.30(8)
C(4)-C(3)-Na(2)	77.85(18)	O(3W)-Na(5)-O(2)#2	87.80(9)
O(5)-C(4)-O(6)	126.1(3)	O(5W)-Na(5)-O(2)#9	92.80(7)
O(5)-C(4)-C(3)	119.1(3)	O(2W)-Na(5)-O(2)#9	87.30(8)
O(6)-C(4)-C(3)	114.8(3)	O(3W)-Na(5)-O(2)#9	87.80(9)
O(5)-C(4)-Na(2)	48.18(18)	O(2)#2-Na(5)-O(2)#9	173.36(15)
O(6)-C(4)-Na(2)	163.9(2)	O(5W)-Na(5)-O(4W)	79.51(16)
C(3)-C(4)-Na(2)	73.23(17)	O(2W)-Na(5)-O(4W)	97.67(16)
N(1)-C(5)-C(8)	122.9(3)	O(3W)-Na(5)-O(4W)	178.4(3)
N(1)-C(5)-N(2)	117.0(3)	O(2)#2-Na(5)-O(4W)	92.27(9)
C(8)-C(5)-N(2)	120.1(3)	O(2)#9-Na(5)-O(4W)	92.27(9)
O(1)-C(6)-N(2)	127.3(3)	O(5W)-Na(5)-Na(4)	41.63(13)
O(1)-C(6)-C(9O)	118.9(3)	O(2W)-Na(5)-Na(4)	135.56(14)
N(2)-C(6)-C(9O)	113.7(3)	O(3W)-Na(5)-Na(4)	140.5(2)
O(1)-C(6)-Na(1)	43.88(17)	O(2)#2-Na(5)-Na(4)	93.28(7)
N(2)-C(6)-Na(1)	168.0(2)	O(2)#9-Na(5)-Na(4)	93.28(7)
C(9O)-C(6)-Na(1)	76.07(18)	O(4W)-Na(5)-Na(4)	37.89(10)
C(6)-O(1)-Na(1)	114.8(2)	O(5W)-Na(5)-Na(6)	148.95(15)
C(9)-C(8)-C(5)	118.2(4)	O(2W)-Na(5)-Na(6)	33.59(12)
C(9)-C(8)-H(8)	120.9	O(3W)-Na(5)-Na(6)	54.0(2)
C(5)-C(8)-H(8)	120.9	O(2)#2-Na(5)-Na(6)	100.06(9)
C(8)-C(9)-C(8)#2	120.0(5)	O(2)#9-Na(5)-Na(6)	73.32(8)
C(8)-C(9)-H(9)	120.0	O(4W)-Na(5)-Na(6)	127.54(13)
C(8)#2-C(9)-H(9)	120.0	Na(4)-Na(5)-Na(6)	161.20(9)
C(4)-O(5)-Na(2)	109.8(2)	O(5W)-Na(5)-Na(6)#10	148.95(15)
C(4)-O(5)-Na(1)#4	120.3(2)	O(2W)-Na(5)-Na(6)#10	33.59(11)
Na(2)-O(5)-Na(1)#4	87.36(10)	O(3W)-Na(5)-Na(6)#10	54.0(2)
C(4)-O(5)-Na(4)#8	119.8(2)	O(2)#2-Na(5)-Na(6)#10	73.32(8)
Na(2)-O(5)-Na(4)#8	114.27(11)	O(2)#9-Na(5)-Na(6)#10	100.06(9)

O(4W)-Na(5)-Na(6)#10	127.54(13)	Na(6)#10-O(2W)-H(4W)	80.8
Na(4)-Na(5)-Na(6)#10	161.20(9)	Na(5)-O(2W)-H(4W)	112.6
Na(6)-Na(5)-Na(6)#10	26.74(10)	H(3W)-O(2W)-H(4W)	106.6
O(5W)-Na(5)-Na(1)#11	65.56(4)	Na(5)-O(3W)-H(5W)	89.4
O(2W)-Na(5)-Na(1)#11	113.79(4)	Cu(1)#9-Cl(1)-Na(3)#12	95.67(12)
O(3W)-Na(5)-Na(1)#11	105.21(10)	Na(2)-O(1W)-H(1W)	119.9
O(2)#2-Na(5)-Na(1)#11	30.67(6)	Na(2)-O(1W)-H(2W)	109.5
O(2)#9-Na(5)-Na(1)#11	155.92(9)	H(1W)-O(1W)-H(2W)	102.9
O(4W)-Na(5)-Na(1)#11	74.18(5)	O(7W)-Na(4)-O(4W)	166.8(2)
Na(4)-Na(5)-Na(1)#11	63.74(3)	O(7W)-Na(4)-O(6W)	97.8(2)
Na(6)-Na(5)-Na(1)#11	130.71(6)	O(4W)-Na(4)-O(6W)	95.4(2)
Na(6)#10-Na(5)-Na(1)#11	103.98(5)	O(7W)-Na(4)-O(5W)	87.71(18)
O(5W)-Na(5)-Na(1)#9	65.56(4)	O(4W)-Na(4)-O(5W)	79.11(16)
O(2W)-Na(5)-Na(1)#9	113.79(4)	O(6W)-Na(4)-O(5W)	174.5(2)
O(3W)-Na(5)-Na(1)#9	105.21(10)	O(7W)-Na(4)-O(5)#13	89.43(8)
O(2)#2-Na(5)-Na(1)#9	155.92(9)	O(4W)-Na(4)-O(5)#13	92.78(8)
O(2)#9-Na(5)-Na(1)#9	30.67(6)	O(6W)-Na(4)-O(5)#13	0.33(8)
O(4W)-Na(5)-Na(1)#9	74.18(5)	O(5W)-Na(4)-O(5)#13	9.81(8)
Na(4)-Na(5)-Na(1)#9	63.74(3)	O(7W)-Na(4)-O(5)#14	9.43(8)
Na(6)-Na(5)-Na(1)#9	103.98(5)	O(4W)-Na(4)-O(5)#14	92.78(8)
Na(6)#10-Na(5)-Na(1)#9	130.71(6)	O(6W)-Na(4)-O(5)#14	80.33(8)
Na(1)#11-Na(5)-Na(1)#9	125.25(5)	O(5W)-Na(4)-O(5)#14	9.81(8)
O(5W)-Na(5)-H(5W)	84.1	O(5)#13-Na(4)-O(5)#14	60.28(16)
O(2W)-Na(5)-H(5W)	98.6	O(7W)-Na(4)-Na(5)	25.54(17)
O(3W)-Na(5)-H(5W)	20.4	O(4W)-Na(4)-Na(5)	41.28(12)
O(2)#2-Na(5)-H(5W)	102.4	O(6W)-Na(4)-Na(5)	36.63(18)
O(2)#9-Na(5)-H(5W)	74.6	O(5W)-Na(4)-Na(5)	37.83(10)
O(4W)-Na(5)-H(5W)	158.5	O(5)#13-Na(4)-Na(5)	98.33(8)
Na(4)-Na(5)-H(5W)	124.4	O(5)#14-Na(4)-Na(5)	98.33(8)
Na(6)-Na(5)-H(5W)	65.6	O(7W)-Na(4)-Na(6)#15	4.52(12)
Na(6)#10-Na(5)-H(5W)	72.5	O(4W)-Na(4)-Na(6)#15	65.10(10)
Na(1)#11-Na(5)-H(5W)	111.4	O(6W)-Na(4)-Na(6)#15	76.93(17)
Na(1)#9-Na(5)-H(5W)	86.4	O(5W)-Na(4)-Na(6)#15	108.46(13)
Na(4)-O(4W)-Na(5)	100.83(17)	O(5)#13-Na(4)-Na(6)#15	73.49(8)
Na(4)-O(4W)-H(7W)	109.8	O(5)#14-Na(4)-Na(6)#15	98.36(10)
Na(5)-O(4W)-H(7W)	111.8	Na(5)-Na(4)-Na(6)#15	144.72(11)
Na(5)-O(5W)-Na(4)	100.54(18)	O(7W)-Na(4)-Na(6)#6	24.52(12)
Na(5)-O(5W)-H(9W)	124.6	O(4W)-Na(4)-Na(6)#6	65.10(10)
Na(4)-O(5W)-H(9W)	95.0	O(6W)-Na(4)-Na(6)#6	76.93(17)
Na(6)-O(2W)-Na(6)#10	46.0(2)	O(5W)-Na(4)-Na(6)#6	108.46(13)
Na(6)-O(2W)-Na(5)	110.8(2)	O(5)#13-Na(4)-Na(6)#6	98.36(10)
Na(6)#10-O(2W)-Na(5)	110.8(2)	O(5)#14-Na(4)-Na(6)#6	73.49(8)
Na(6)-O(2W)-H(3W)	136.0	Na(5)-Na(4)-Na(6)#6	44.72(11)
Na(6)#10-O(2W)-H(3W)	136.0	Na(6)#15-Na(4)-Na(6)#6	25.18(10)
Na(5)-O(2W)-H(3W)	105.9	O(7W)-Na(4)-Na(3)	54.98(17)
Na(6)-O(2W)-H(4W)	36.3	O(4W)-Na(4)-Na(3)	138.20(18)

O(6W)-Na(4)-Na(3)	42.85(18)	Na(5)-Na(4)-H(14W)	124.7
O(5W)-Na(4)-Na(3)	142.69(16)	Na(6)#15-Na(4)-H(14W)	38.7
O(5)#13-Na(4)-Na(3)	81.62(8)	Na(6)#6-Na(4)-H(14W)	20.2
O(5)#14-Na(4)-Na(3)	81.62(8)	Na(3)-Na(4)-H(14W)	55.7
Na(5)-Na(4)-Na(3)	179.48(14)	Na(1)#9-Na(4)-H(14W)	80.7
Na(6)#15-Na(4)-Na(3)	35.77(11)	Na(1)#11-Na(4)-H(14W)	118.8
Na(6)#6-Na(4)-Na(3)	35.77(11)	H(11W)-Na(4)-H(14W)	92.9
O(7W)-Na(4)-Na(1)#9	99.00(8)	Na(4)-O(6W)-Na(3)	102.2(3)
O(4W)-Na(4)-Na(1)#9	75.45(6)	Na(4)-O(6W)-H(11W)	105.8
O(6W)-Na(4)-Na(1)#9	114.09(6)	Na(3)-O(6W)-H(11W)	98.7
O(5W)-Na(4)-Na(1)#9	64.72(5)	Na(6)#15-O(7W)-Na(6)#6	47.5(2)
O(5)#13-Na(4)-Na(1)#9	161.80(11)	Na(6)#15-O(7W)-Na(4)	129.9(2)
O(5)#14-Na(4)-Na(1)#9	37.00(6)	Na(6)#6-O(7W)-Na(4)	129.9(2)
Na(5)-Na(4)-Na(1)#9	63.66(4)	Na(6)#15-O(7W)-H(13W)	95.2
Na(6)#15-Na(4)-Na(1)#9	19.27(7)	Na(6)#6-O(7W)-H(13W)	95.2
Na(6)#6-Na(4)-Na(1)#9	95.86(6)	Na(4)-O(7W)-H(13W)	129.9
Na(3)-Na(4)-Na(1)#9	116.41(4)	Na(6)#15-O(7W)-H(14W)	103.3
O(7W)-Na(4)-Na(1)#11	99.00(8)	Na(6)#6-O(7W)-H(14W)	55.8
O(4W)-Na(4)-Na(1)#11	75.45(6)	Na(4)-O(7W)-H(14W)	99.4
O(6W)-Na(4)-Na(1)#11	114.09(6)	H(13W)-O(7W)-H(14W)	88.1
O(5W)-Na(4)-Na(1)#11	64.72(5)	Na(6)#10-Na(6)-O(7W)#12	66.25(11)
O(5)#13-Na(4)-Na(1)#11	37.00(6)	Na(6)#10-Na(6)-O(2W)	67.00(10)
O(5)#14-Na(4)-Na(1)#11	161.80(11)	O(7W)#12-Na(6)-O(2W)	94.5(2)
Na(5)-Na(4)-Na(1)#11	63.66(4)	Na(6)#10-Na(6)-O(3)#9	46.20(11)
Na(6)#15-Na(4)-Na(1)#11	95.86(6)	O(7W)#12-Na(6)-O(3)#9	139.5(2)
Na(6)#6-Na(4)-Na(1)#11	119.27(7)	O(2W)-Na(6)-O(3)#9	86.30(14)
Na(3)-Na(4)-Na(1)#11	116.41(4)	Na(6)#10-Na(6)-Na(3)#12	69.32(9)
Na(1)#9-Na(4)-Na(1)#11	125.10(8)	O(7W)#12-Na(6)-Na(3)#12	90.9(2)
O(7W)-Na(4)-H(11W)	100.9	O(2W)-Na(6)-Na(3)#12	129.1(2)
O(4W)-Na(4)-H(11W)	91.8	O(3)#9-Na(6)-Na(3)#12	119.6(2)
O(6W)-Na(4)-H(11W)	15.4	Na(6)#10-Na(6)-O(6)#9	143.90(9)
O(5W)-Na(4)-H(11W)	162.5	O(7W)#12-Na(6)-O(6)#9	3.84(15)
O(5)#13-Na(4)-H(11W)	95.5	O(2W)-Na(6)-O(6)#9	138.4(2)
O(5)#14-Na(4)-H(11W)	65.4	O(3)#9-Na(6)-O(6)#9	69.86(13)
Na(5)-Na(4)-H(11W)	131.3	Na(3)#12-Na(6)-O(6)#9	2.49(16)
Na(6)#15-Na(4)-H(11W)	84.0	Na(6)#10-Na(6)-Cu(1)#9	165.27(7)
Na(6)#6-Na(4)-H(11W)	77.4	O(7W)#12-Na(6)-Cu(1)#9	121.17(16)
Na(3)-Na(4)-H(11W)	48.2	O(2W)-Na(6)-Cu(1)#9	121.97(13)
Na(1)#9-Na(4)-H(11W)	98.7	O(3)#9-Na(6)-Cu(1)#9	36.48(8)
Na(1)#11-Na(4)-H(11W)	127.7	Na(3)#12-Na(6)-Cu(1)#9	97.02(12)
O(7W)-Na(4)-H(14W)	21.3	O(6)#9-Na(6)-Cu(1)#9	37.82(7)
O(4W)-Na(4)-H(14W)	156.2	Na(6)#10-Na(6)-Na(5)	76.63(5)
O(6W)-Na(4)-H(14W)	95.3	O(7W)#12-Na(6)-Na(5)	127.80(16)
O(5W)-Na(4)-H(14W)	89.8	O(2W)-Na(6)-Na(5)	35.62(12)
O(5)#13-Na(4)-H(14W)	110.0	O(3)#9-Na(6)-Na(5)	69.67(10)
O(5)#14-Na(4)-H(14W)	68.2	Na(3)#12-Na(6)-Na(5)	109.3(2)

O(6)#9-Na(6)-Na(5)	139.46(13)	Na(6)#15-Na(3)-Na(6)#6	41.36(18)
Cu(1)#9-Na(6)-Na(5)	103.98(8)	Na(6)#15-Na(3)-O(6W)	103.9(2)
Na(6)#10-Na(6)-Na(4)#12	77.41(5)	Na(6)#6-Na(3)-O(6W)	103.9(2)
O(7W)#12-Na(6)-Na(4)#12	25.56(13)	Na(6)#15-Na(3)-Cl(1)#15	83.56(13)
O(2W)-Na(6)-Na(4)#12	119.89(16)	Na(6)#6-Na(3)-Cl(1)#15	120.3(2)
O(3)#9-Na(6)-Na(4)#12	135.83(15)	O(6W)-Na(3)-Cl(1)#15	111.87(15)
Na(3)#12-Na(6)-Na(4)#12	73.00(18)	Na(6)#15-Na(3)-Cl(1)#6	120.3(2)
O(6)#9-Na(6)-Na(4)#12	67.32(9)	Na(6)#6-Na(3)-Cl(1)#6	83.56(13)
Cu(1)#9-Na(6)-Na(4)#12	104.49(9)	O(6W)-Na(3)-Cl(1)#6	111.87(15)
Na(5)-Na(6)-Na(4)#12	150.89(10)	Cl(1)#15-Na(3)-Cl(1)#6	121.6(2)
Na(6)#10-Na(6)-H(4W)	81.3	Na(6)#15-Na(3)-Na(4)	71.23(17)
O(7W)#12-Na(6)-H(4W)	96.6	Na(6)#6-Na(3)-Na(4)	71.23(17)
O(2W)-Na(6)-H(4W)	15.1	O(6W)-Na(3)-Na(4)	34.94(14)
O(3)#9-Na(6)-H(4W)	75.0	Cl(1)#15-Na(3)-Na(4)	119.08(11)
Na(3)#12-Na(6)-H(4W)	143.6	Cl(1)#6-Na(3)-Na(4)	119.08(11)
O(6)#9-Na(6)-H(4W)	123.6	H(17W)-O(9W)-H(18W)	109.2
Cu(1)#9-Na(6)-H(4W)	109.0	H(15W)-O(8W)-H(16W)	87.5
Na(5)-Na(6)-H(4W)	40.7	H(21W)-O(11W)-H(22W)	96.0
Na(4)#12-Na(6)-H(4W)	121.8	H(19W)-O(10W)-H(20W)	100.6

Transformações de Simetria utilizadas para gerar os átomos equivalentes:

#1 $x, y, z-1$ #2 $x, y, -z+1/2$ #3 $x, -y+3/2, -z$
#4 $-x+1, -y+1, -z$ #5 $x, -y+1/2, -z$ #6 $-x+1, y-1/2, z$
#7 $x, -y+1/2, -z+1$ #8 $-x+1, y+1/2, z-1$
#9 $x, y, z+1$ #10 $x, y, -z+3/2$ #11 $x, -y+1/2, z+1/2$
#12 $-x+1, y+1/2, z$ #13 $-x+1, y-1/2, -z+1/2$
#14 $-x+1, y-1/2, z+1$ #15 $-x+1, y-1/2, -z+3/2$

Ângulos de torção para o complexo 2a

O(3)-Cu(1)-O(6)-C(4)	174.3(3)
N(4)-Cu(1)-O(6)-C(4)	-1.1(3)
N(2)-Cu(1)-O(6)-C(4)	127.1(5)
Cl(1)#1-Cu(1)-O(6)-C(4)	-93.8(3)
Na(6)#1-Cu(1)-O(6)-C(4)	-160.7(3)
O(3)-Cu(1)-O(6)-Na(6)#1	-25.05(15)
N(4)-Cu(1)-O(6)-Na(6)#1	159.51(15)
N(2)-Cu(1)-O(6)-Na(6)#1	-72.3(6)
Cl(1)#1-Cu(1)-O(6)-Na(6)#1	66.81(13)
C(3)-O(4)-Na(2)-O(4)#3	66.4(3)
C(3)-O(4)-Na(2)-O(1W)#3	-162.3(3)

C(3)-O(4)-Na(2)-O(1W)	-64.5(3)
C(3)-O(4)-Na(2)-O(5)	19.6(2)
C(3)-O(4)-Na(2)-O(5)#3	111.0(3)
C(3)-O(4)-Na(2)-C(3)#3	113.5(4)
C(3)-O(4)-Na(2)-C(4)	9.8(2)
C(3)-O(4)-Na(2)-C(4)#3	116.6(3)
C(3)-O(4)-Na(2)-Na(1)#4	66.4(3)
N(4)-Cu(1)-O(3)-C(9O)	-149.2(6)
N(2)-Cu(1)-O(3)-C(9O)	-4.2(3)
O(6)-Cu(1)-O(3)-C(9O)	-175.3(3)
Cl(1)#1-Cu(1)-O(3)-C(9O)	90.5(3)
Na(6)#1-Cu(1)-O(3)-C(9O)	157.2(4)
N(4)-Cu(1)-O(3)-Na(6)#1	53.6(7)
N(2)-Cu(1)-O(3)-Na(6)#1	-161.37(17)
O(6)-Cu(1)-O(3)-Na(6)#1	27.49(17)
Cl(1)#1-Cu(1)-O(3)-Na(6)#1	-66.70(15)
O(3)-Cu(1)-N(2)-C(6)	2.7(3)
N(4)-Cu(1)-N(2)-C(6)	176.6(2)
O(6)-Cu(1)-N(2)-C(6)	50.2(7)
Cl(1)#1-Cu(1)-N(2)-C(6)	-88.8(3)
Na(6)#1-Cu(1)-N(2)-C(6)	-13.3(3)
O(3)-Cu(1)-N(2)-C(5)	174.4(3)
N(4)-Cu(1)-N(2)-C(5)	-11.7(3)
O(6)-Cu(1)-N(2)-C(5)	-138.1(5)
Cl(1)#1-Cu(1)-N(2)-C(5)	82.9(3)
Na(6)#1-Cu(1)-N(2)-C(5)	158.4(3)
O(3)-Cu(1)-N(4)-C(3)	-26.0(8)
N(2)-Cu(1)-N(4)-C(3)	-170.0(2)
O(6)-Cu(1)-N(4)-C(3)	0.3(2)
Cl(1)#1-Cu(1)-N(4)-C(3)	94.1(2)
Na(6)#1-Cu(1)-N(4)-C(3)	20.4(3)
O(3)-Cu(1)-N(4)-C(2)	157.0(6)
N(2)-Cu(1)-N(4)-C(2)	13.1(3)
O(6)-Cu(1)-N(4)-C(2)	-176.7(3)
Cl(1)#1-Cu(1)-N(4)-C(2)	-82.8(3)
Na(6)#1-Cu(1)-N(4)-C(2)	-156.6(2)
C(2)#2-N(3)-C(2)-C(12)	0.8(6)
C(2)#2-N(3)-C(2)-N(4)	179.8(2)
C(3)-N(4)-C(2)-N(3)	86.8(4)
Cu(1)-N(4)-C(2)-N(3)	-96.3(3)
C(3)-N(4)-C(2)-C(12)	-94.2(4)
Cu(1)-N(4)-C(2)-C(12)	82.7(4)
Na(2)-O(4)-C(3)-N(4)	161.0(3)
Na(2)-O(4)-C(3)-C(4)	-17.8(4)
C(2)-N(4)-C(3)-O(4)	-1.0(5)
Cu(1)-N(4)-C(3)-O(4)	-178.3(3)

C(2)-N(4)-C(3)-C(4)	177.8(3)
Cu(1)-N(4)-C(3)-C(4)	0.5(4)
C(2)-N(4)-C(3)-Na(2)	48.4(9)
Cu(1)-N(4)-C(3)-Na(2)	-129.0(7)
O(4)#3-Na(2)-C(3)-O(4)	-158.9(3)
O(1W)#3-Na(2)-C(3)-O(4)	19.0(3)
O(1W)-Na(2)-C(3)-O(4)	116.1(3)
O(5)-Na(2)-C(3)-O(4)	-155.6(3)
O(5)#3-Na(2)-C(3)-O(4)	-74.8(3)
C(3)#3-Na(2)-C(3)-O(4)	-110.2(3)
C(4)-Na(2)-C(3)-O(4)	-164.3(4)
C(4)#3-Na(2)-C(3)-O(4)	-79.2(3)
Na(1)#4-Na(2)-C(3)-O(4)	-110.2(3)
O(4)#3-Na(2)-C(3)-N(4)	139.0(7)
O(4)-Na(2)-C(3)-N(4)	-62.1(7)
O(1W)#3-Na(2)-C(3)-N(4)	-43.1(8)
O(1W)-Na(2)-C(3)-N(4)	54.0(8)
O(5)-Na(2)-C(3)-N(4)	142.2(8)
O(5)#3-Na(2)-C(3)-N(4)	-136.9(8)
C(3)#3-Na(2)-C(3)-N(4)	-172.3(8)
C(4)-Na(2)-C(3)-N(4)	133.6(8)
C(4)#3-Na(2)-C(3)-N(4)	-141.4(7)
Na(1)#4-Na(2)-C(3)-N(4)	-172.3(8)
O(4)#3-Na(2)-C(3)-C(4)	5.4(3)
O(4)-Na(2)-C(3)-C(4)	164.3(4)
O(1W)#3-Na(2)-C(3)-C(4)	-176.7(2)
O(1W)-Na(2)-C(3)-C(4)	-79.6(2)
O(5)-Na(2)-C(3)-C(4)	8.61(17)
O(5)#3-Na(2)-C(3)-C(4)	89.44(19)
C(3)#3-Na(2)-C(3)-C(4)	54.07(17)
C(4)#3-Na(2)-C(3)-C(4)	85.0(2)
Na(1)#4-Na(2)-C(3)-C(4)	54.07(17)
Cu(1)-O(6)-C(4)-O(5)	-178.1(3)
Na(6)#1-O(6)-C(4)-O(5)	39.7(7)
Cu(1)-O(6)-C(4)-C(3)	1.7(4)
Na(6)#1-O(6)-C(4)-C(3)	-140.6(4)
Cu(1)-O(6)-C(4)-Na(2)	118.8(8)
Na(6)#1-O(6)-C(4)-Na(2)	-23.4(12)
O(4)-C(3)-C(4)-O(5)	-2.8(5)
N(4)-C(3)-C(4)-O(5)	178.3(3)
Na(2)-C(3)-C(4)-O(5)	-15.2(3)
O(4)-C(3)-C(4)-O(6)	177.5(3)
N(4)-C(3)-C(4)-O(6)	-1.5(4)
Na(2)-C(3)-C(4)-O(6)	165.0(3)
O(4)-C(3)-C(4)-Na(2)	12.4(3)
N(4)-C(3)-C(4)-Na(2)	-166.5(3)

O(4)#3-Na(2)-C(4)-O(5)	-14.9(3)
O(4)-Na(2)-C(4)-O(5)	154.5(3)
O(1W)#3-Na(2)-C(4)-O(5)	166.8(3)
O(1W)-Na(2)-C(4)-O(5)	-100.3(3)
O(5)#3-Na(2)-C(4)-O(5)	62.3(3)
C(3)-Na(2)-C(4)-O(5)	162.1(3)
C(3)#3-Na(2)-C(4)-O(5)	11.2(3)
C(4)#3-Na(2)-C(4)-O(5)	46.0(2)
Na(1)#4-Na(2)-C(4)-O(5)	46.0(2)
O(4)#3-Na(2)-C(4)-O(6)	60.5(9)
O(4)-Na(2)-C(4)-O(6)	-130.0(9)
O(1W)#3-Na(2)-C(4)-O(6)	-117.7(9)
O(1W)-Na(2)-C(4)-O(6)	-24.9(9)
O(5)-Na(2)-C(4)-O(6)	75.4(9)
O(5)#3-Na(2)-C(4)-O(6)	137.7(9)
C(3)-Na(2)-C(4)-O(6)	-122.5(10)
C(3)#3-Na(2)-C(4)-O(6)	86.7(9)
C(4)#3-Na(2)-C(4)-O(6)	121.4(9)
Na(1)#4-Na(2)-C(4)-O(6)	121.4(9)
O(4)#3-Na(2)-C(4)-C(3)	-177.00(19)
O(4)-Na(2)-C(4)-C(3)	-7.58(18)
O(1W)#3-Na(2)-C(4)-C(3)	4.7(3)
O(1W)-Na(2)-C(4)-C(3)	97.6(2)
O(5)-Na(2)-C(4)-C(3)	-162.1(3)
O(5)#3-Na(2)-C(4)-C(3)	-99.81(19)
C(3)#3-Na(2)-C(4)-C(3)	-150.87(18)
C(4)#3-Na(2)-C(4)-C(3)	-116.09(19)
Na(1)#4-Na(2)-C(4)-C(3)	-116.09(19)
C(5)#2-N(1)-C(5)-C(8)	0.9(6)
C(5)#2-N(1)-C(5)-N(2)	-178.7(2)
C(6)-N(2)-C(5)-N(1)	-97.7(4)
Cu(1)-N(2)-C(5)-N(1)	90.8(4)
C(6)-N(2)-C(5)-C(8)	82.7(4)
Cu(1)-N(2)-C(5)-C(8)	-88.7(4)
C(5)-N(2)-C(6)-O(1)	3.5(6)
Cu(1)-N(2)-C(6)-O(1)	176.6(3)
C(5)-N(2)-C(6)-C(9O)	-174.0(3)
Cu(1)-N(2)-C(6)-C(9O)	-0.9(4)
C(5)-N(2)-C(6)-Na(1)	43.0(14)
Cu(1)-N(2)-C(6)-Na(1)	-143.9(11)
O(1)#5-Na(1)-C(6)-O(1)	-78.1(3)
O(2)#5-Na(1)-C(6)-O(1)	-4.8(3)
O(2)-Na(1)-C(6)-O(1)	-161.7(3)
O(5)#6-Na(1)-C(6)-O(1)	154.9(4)
O(5)#4-Na(1)-C(6)-O(1)	111.6(3)
C(6)#5-Na(1)-C(6)-O(1)	-59.4(3)

Na(2)#4-Na(1)-C(6)-O(1)	120.6(3)
Na(5)#7-Na(1)-C(6)-O(1)	20.0(3)
Na(5)#1-Na(1)-C(6)-O(1)	-149.0(3)
Na(4)#1-Na(1)-C(6)-O(1)	-147.2(3)
O(1)-Na(1)-C(6)-N(2)	-46.9(12)
O(1)#5-Na(1)-C(6)-N(2)	-125.0(12)
O(2)#5-Na(1)-C(6)-N(2)	-51.7(13)
O(2)-Na(1)-C(6)-N(2)	151.4(13)
O(5)#6-Na(1)-C(6)-N(2)	108.0(12)
O(5)#4-Na(1)-C(6)-N(2)	64.8(12)
C(6)#5-Na(1)-C(6)-N(2)	-106.3(13)
Na(2)#4-Na(1)-C(6)-N(2)	73.7(13)
Na(5)#7-Na(1)-C(6)-N(2)	-26.8(13)
Na(5)#1-Na(1)-C(6)-N(2)	164.1(13)
Na(4)#1-Na(1)-C(6)-N(2)	166.0(12)
O(1)-Na(1)-C(6)-C(9O)	167.7(4)
O(1)#5-Na(1)-C(6)-C(9O)	89.6(2)
O(2)#5-Na(1)-C(6)-C(9O)	162.90(19)
O(2)-Na(1)-C(6)-C(9O)	6.04(18)
O(5)#6-Na(1)-C(6)-C(9O)	-37.4(4)
O(5)#4-Na(1)-C(6)-C(9O)	-80.7(2)
C(6)#5-Na(1)-C(6)-C(9O)	108.3(2)
Na(2)#4-Na(1)-C(6)-C(9O)	-71.7(2)
Na(5)#7-Na(1)-C(6)-C(9O)	-172.23(19)
Na(5)#1-Na(1)-C(6)-C(9O)	18.75(18)
Na(4)#1-Na(1)-C(6)-C(9O)	20.6(2)
N(2)-C(6)-O(1)-Na(1)	169.0(3)
C(9O)-C(6)-O(1)-Na(1)	-13.6(4)
O(1)#5-Na(1)-O(1)-C(6)	105.7(3)
O(2)#5-Na(1)-O(1)-C(6)	175.6(3)
O(2)-Na(1)-O(1)-C(6)	14.7(3)
O(5)#6-Na(1)-O(1)-C(6)	-136.6(6)
O(5)#4-Na(1)-O(1)-C(6)	-65.8(3)
C(6)#5-Na(1)-O(1)-C(6)	126.7(3)
Na(2)#4-Na(1)-O(1)-C(6)	-74.3(3)
Na(5)#7-Na(1)-O(1)-C(6)	-159.2(3)
Na(5)#1-Na(1)-O(1)-C(6)	30.6(3)
Na(4)#1-Na(1)-O(1)-C(6)	49.3(3)
N(1)-C(5)-C(8)-C(9)	-0.4(7)
N(2)-C(5)-C(8)-C(9)	179.2(5)
C(5)-C(8)-C(9)-C(8)#2	-0.1(10)
O(6)-C(4)-O(5)-Na(2)	-160.6(3)
C(3)-C(4)-O(5)-Na(2)	19.7(4)
O(6)-C(4)-O(5)-Na(1)#4	100.6(4)
C(3)-C(4)-O(5)-Na(1)#4	-79.2(3)
Na(2)-C(4)-O(5)-Na(1)#4	-98.9(2)

O(6)-C(4)-O(5)-Na(4)#8	-25.4(5)
C(3)-C(4)-O(5)-Na(4)#8	154.9(2)
Na(2)-C(4)-O(5)-Na(4)#8	135.2(3)
O(4)#3-Na(2)-O(5)-C(4)	167.3(2)
O(4)-Na(2)-O(5)-C(4)	-20.6(2)
O(1W)#3-Na(2)-O(5)-C(4)	-26.7(6)
O(1W)-Na(2)-O(5)-C(4)	77.5(3)
O(5)#3-Na(2)-O(5)-C(4)	-121.4(3)
C(3)-Na(2)-O(5)-C(4)	-11.2(2)
C(3)#3-Na(2)-O(5)-C(4)	-171.0(2)
C(4)#3-Na(2)-O(5)-C(4)	-140.8(2)
Na(1)#4-Na(2)-O(5)-C(4)	-121.4(3)
O(4)#3-Na(2)-O(5)-Na(1)#4	-71.34(10)
O(4)-Na(2)-O(5)-Na(1)#4	100.78(10)
O(1W)#3-Na(2)-O(5)-Na(1)#4	94.7(5)
O(1W)-Na(2)-O(5)-Na(1)#4	-161.10(12)
O(5)#3-Na(2)-O(5)-Na(1)#4	0.0
C(3)-Na(2)-O(5)-Na(1)#4	110.20(12)
C(3)#3-Na(2)-O(5)-Na(1)#4	-49.65(10)
C(4)-Na(2)-O(5)-Na(1)#4	121.4(3)
C(4)#3-Na(2)-O(5)-Na(1)#4	-19.43(10)
O(4)#3-Na(2)-O(5)-Na(4)#8	29.44(15)
O(4)-Na(2)-O(5)-Na(4)#8	-158.44(15)
O(1W)#3-Na(2)-O(5)-Na(4)#8	-164.5(4)
O(1W)-Na(2)-O(5)-Na(4)#8	-60.32(16)
O(5)#3-Na(2)-O(5)-Na(4)#8	100.78(12)
C(3)-Na(2)-O(5)-Na(4)#8	-149.01(17)
C(3)#3-Na(2)-O(5)-Na(4)#8	51.13(15)
C(4)-Na(2)-O(5)-Na(4)#8	-137.9(3)
C(4)#3-Na(2)-O(5)-Na(4)#8	81.35(13)
Na(1)#4-Na(2)-O(5)-Na(4)#8	100.78(12)
O(1)-Na(1)-O(2)-C(90)	-15.0(3)
O(1)#5-Na(1)-O(2)-C(90)	-112.1(3)
O(2)#5-Na(1)-O(2)-C(90)	-65.6(3)
O(5)#6-Na(1)-O(2)-C(90)	159.7(3)
O(5)#4-Na(1)-O(2)-C(90)	75.2(3)
C(6)-Na(1)-O(2)-C(90)	-8.1(2)
C(6)#5-Na(1)-O(2)-C(90)	-110.3(3)
Na(2)#4-Na(1)-O(2)-C(90)	114.4(3)
Na(5)#7-Na(1)-O(2)-C(90)	-5.1(4)
Na(5)#1-Na(1)-O(2)-C(90)	-163.7(4)
Na(4)#1-Na(1)-O(2)-C(90)	-177.1(3)
O(1)-Na(1)-O(2)-Na(5)#1	148.64(17)
O(1)#5-Na(1)-O(2)-Na(5)#1	51.61(17)
O(2)#5-Na(1)-O(2)-Na(5)#1	98.10(14)
O(5)#6-Na(1)-O(2)-Na(5)#1	-36.62(19)

O(5)#4-Na(1)-O(2)-Na(5)#1	-121.16(15)
C(6)-Na(1)-O(2)-Na(5)#1	155.6(2)
C(6)#5-Na(1)-O(2)-Na(5)#1	53.37(18)
Na(2)#4-Na(1)-O(2)-Na(5)#1	-81.90(14)
Na(5)#7-Na(1)-O(2)-Na(5)#1	158.54(14)
Na(4)#1-Na(1)-O(2)-Na(5)#1	-13.42(14)
Na(1)-O(2)-C(9O)-O(3)	-166.2(3)
Na(5)#1-O(2)-C(9O)-O(3)	31.6(6)
Na(1)-O(2)-C(9O)-C(6)	14.3(4)
Na(5)#1-O(2)-C(9O)-C(6)	-147.9(3)
Cu(1)-O(3)-C(9O)-O(2)	-174.8(3)
Na(6)#1-O(3)-C(9O)-O(2)	-31.3(7)
Cu(1)-O(3)-C(9O)-C(6)	4.7(4)
Na(6)#1-O(3)-C(9O)-C(6)	148.3(3)
O(1)-C(6)-C(9O)-O(2)	-0.7(5)
N(2)-C(6)-C(9O)-O(2)	177.1(3)
Na(1)-C(6)-C(9O)-O(2)	-10.3(3)
O(1)-C(6)-C(9O)-O(3)	179.8(3)
N(2)-C(6)-C(9O)-O(3)	-2.5(5)
Na(1)-C(6)-C(9O)-O(3)	170.1(3)
N(3)-C(2)-C(12)-C(14)	-0.1(7)
N(4)-C(2)-C(12)-C(14)	-179.1(5)
C(2)-C(12)-C(14)-C(12)#2	-0.5(10)
O(5W)-Na(5)-O(4W)-Na(4)	0.0
O(2W)-Na(5)-O(4W)-Na(4)	180.0
O(3W)-Na(5)-O(4W)-Na(4)	0.0
O(2)#2-Na(5)-O(4W)-Na(4)	92.42(8)
O(2)#9-Na(5)-O(4W)-Na(4)	-92.42(8)
Na(6)-Na(5)-O(4W)-Na(4)	-163.04(7)
Na(6)#10-Na(5)-O(4W)-Na(4)	163.04(7)
Na(1)#11-Na(5)-O(4W)-Na(4)	67.37(3)
Na(1)#9-Na(5)-O(4W)-Na(4)	-67.37(3)
O(2W)-Na(5)-O(5W)-Na(4)	0.0
O(3W)-Na(5)-O(5W)-Na(4)	180.0
O(2)#2-Na(5)-O(5W)-Na(4)	-91.79(9)
O(2)#9-Na(5)-O(5W)-Na(4)	91.79(9)
O(4W)-Na(5)-O(5W)-Na(4)	0.0
Na(6)-Na(5)-O(5W)-Na(4)	153.37(16)
Na(6)#10-Na(5)-O(5W)-Na(4)	-153.37(16)
Na(1)#11-Na(5)-O(5W)-Na(4)	-77.27(6)
Na(1)#9-Na(5)-O(5W)-Na(4)	77.27(6)
O(5W)-Na(5)-O(2W)-Na(6)	155.30(12)
O(3W)-Na(5)-O(2W)-Na(6)	-24.70(12)
O(2)#2-Na(5)-O(2W)-Na(6)	-112.78(15)
O(2)#9-Na(5)-O(2W)-Na(6)	63.37(15)
O(4W)-Na(5)-O(2W)-Na(6)	155.30(12)

Na(4)-Na(5)-O(2W)-Na(6)	155.30(12)
Na(6)#10-Na(5)-O(2W)-Na(6)	-49.4(2)
Na(1)#11-Na(5)-O(2W)-Na(6)	-128.66(12)
Na(1)#9-Na(5)-O(2W)-Na(6)	79.25(17)
O(5W)-Na(5)-O(2W)-Na(6)#10	-155.30(12)
O(3W)-Na(5)-O(2W)-Na(6)#10	24.70(12)
O(2)#2-Na(5)-O(2W)-Na(6)#10	-63.37(15)
O(2)#9-Na(5)-O(2W)-Na(6)#10	112.78(15)
O(4W)-Na(5)-O(2W)-Na(6)#10	-155.30(12)
Na(4)-Na(5)-O(2W)-Na(6)#10	-155.30(12)
Na(6)-Na(5)-O(2W)-Na(6)#10	49.4(2)
Na(1)#11-Na(5)-O(2W)-Na(6)#10	-79.25(17)
Na(1)#9-Na(5)-O(2W)-Na(6)#10	128.66(12)
Na(5)-O(4W)-Na(4)-O(7W)	0.0
Na(5)-O(4W)-Na(4)-O(6W)	180.0
Na(5)-O(4W)-Na(4)-O(5W)	0.0
Na(5)-O(4W)-Na(4)-O(5)#13	-99.46(9)
Na(5)-O(4W)-Na(4)-O(5)#14	99.46(9)
Na(5)-O(4W)-Na(4)-Na(6)#15	-122.1(6)
Na(5)-O(4W)-Na(4)-Na(6)#6	122.1(6)
Na(5)-O(4W)-Na(4)-Na(3)	180.0
Na(5)-O(4W)-Na(4)-Na(1)#9	66.47(4)
Na(5)-O(4W)-Na(4)-Na(1)#11	-66.47(4)
Na(5)-O(5W)-Na(4)-O(7W)	180.0
Na(5)-O(5W)-Na(4)-O(4W)	0.0
Na(5)-O(5W)-Na(4)-O(6W)	0.0
Na(5)-O(5W)-Na(4)-O(5)#13	90.97(8)
Na(5)-O(5W)-Na(4)-O(5)#14	-90.97(8)
Na(5)-O(5W)-Na(4)-Na(6)#15	166.71(5)
Na(5)-O(5W)-Na(4)-Na(6)#6	-166.71(5)
Na(5)-O(5W)-Na(4)-Na(3)	180.0
Na(5)-O(5W)-Na(4)-Na(1)#9	-78.93(4)
Na(5)-O(5W)-Na(4)-Na(1)#11	78.93(4)
O(5W)-Na(5)-Na(4)-O(7W)	0.0
O(2W)-Na(5)-Na(4)-O(7W)	180.0
O(3W)-Na(5)-Na(4)-O(7W)	0.0
O(2)#2-Na(5)-Na(4)-O(7W)	90.52(9)
O(2)#9-Na(5)-Na(4)-O(7W)	-90.52(9)
O(4W)-Na(5)-Na(4)-O(7W)	180.0
Na(6)-Na(5)-Na(4)-O(7W)	-134.1(2)
Na(6)#10-Na(5)-Na(4)-O(7W)	134.1(2)
Na(1)#11-Na(5)-Na(4)-O(7W)	82.00(4)
Na(1)#9-Na(5)-Na(4)-O(7W)	-82.00(4)
O(5W)-Na(5)-Na(4)-O(4W)	180.0
O(2W)-Na(5)-Na(4)-O(4W)	0.0
O(3W)-Na(5)-Na(4)-O(4W)	180.0

O(2)#2-Na(5)-Na(4)-O(4W)	-89.48(9)
O(2)#9-Na(5)-Na(4)-O(4W)	89.48(9)
Na(6)-Na(5)-Na(4)-O(4W)	45.9(2)
Na(6)#10-Na(5)-Na(4)-O(4W)	-45.9(2)
Na(1)#11-Na(5)-Na(4)-O(4W)	-98.00(4)
Na(1)#9-Na(5)-Na(4)-O(4W)	98.00(4)
O(5W)-Na(5)-Na(4)-O(6W)	180.0
O(2W)-Na(5)-Na(4)-O(6W)	0.0
O(3W)-Na(5)-Na(4)-O(6W)	180.0
O(2)#2-Na(5)-Na(4)-O(6W)	-89.48(9)
O(2)#9-Na(5)-Na(4)-O(6W)	89.48(9)
O(4W)-Na(5)-Na(4)-O(6W)	0.0
Na(6)-Na(5)-Na(4)-O(6W)	45.9(2)
Na(6)#10-Na(5)-Na(4)-O(6W)	-45.9(2)
Na(1)#11-Na(5)-Na(4)-O(6W)	-98.00(4)
Na(1)#9-Na(5)-Na(4)-O(6W)	98.00(4)
O(2W)-Na(5)-Na(4)-O(5W)	180.0
O(3W)-Na(5)-Na(4)-O(5W)	0.0
O(2)#2-Na(5)-Na(4)-O(5W)	90.52(9)
O(2)#9-Na(5)-Na(4)-O(5W)	-90.52(9)
O(4W)-Na(5)-Na(4)-O(5W)	180.0
Na(6)-Na(5)-Na(4)-O(5W)	-134.1(2)
Na(6)#10-Na(5)-Na(4)-O(5W)	134.1(2)
Na(1)#11-Na(5)-Na(4)-O(5W)	82.00(4)
Na(1)#9-Na(5)-Na(4)-O(5W)	-82.00(4)
O(5W)-Na(5)-Na(4)-O(5)#13	-95.30(9)
O(2W)-Na(5)-Na(4)-O(5)#13	84.70(9)
O(3W)-Na(5)-Na(4)-O(5)#13	-95.30(9)
O(2)#2-Na(5)-Na(4)-O(5)#13	-4.78(13)
O(2)#9-Na(5)-Na(4)-O(5)#13	174.18(12)
O(4W)-Na(5)-Na(4)-O(5)#13	84.70(9)
Na(6)-Na(5)-Na(4)-O(5)#13	130.6(2)
Na(6)#10-Na(5)-Na(4)-O(5)#13	38.8(3)
Na(1)#11-Na(5)-Na(4)-O(5)#13	-13.30(8)
Na(1)#9-Na(5)-Na(4)-O(5)#13	-177.30(11)
O(5W)-Na(5)-Na(4)-O(5)#14	95.30(9)
O(2W)-Na(5)-Na(4)-O(5)#14	-84.70(9)
O(3W)-Na(5)-Na(4)-O(5)#14	95.30(9)
O(2)#2-Na(5)-Na(4)-O(5)#14	-174.18(12)
O(2)#9-Na(5)-Na(4)-O(5)#14	4.78(13)
O(4W)-Na(5)-Na(4)-O(5)#14	-84.70(9)
Na(6)-Na(5)-Na(4)-O(5)#14	-38.8(3)
Na(6)#10-Na(5)-Na(4)-O(5)#14	-130.6(2)
Na(1)#11-Na(5)-Na(4)-O(5)#14	177.30(11)
Na(1)#9-Na(5)-Na(4)-O(5)#14	13.30(8)
O(5W)-Na(5)-Na(4)-Na(6)#15	-22.17(10)

O(2W)-Na(5)-Na(4)-Na(6)#15	157.83(10)
O(3W)-Na(5)-Na(4)-Na(6)#15	-22.17(10)
O(2)#2-Na(5)-Na(4)-Na(6)#15	68.35(14)
O(2)#9-Na(5)-Na(4)-Na(6)#15	-112.69(12)
O(4W)-Na(5)-Na(4)-Na(6)#15	157.83(10)
Na(6)-Na(5)-Na(4)-Na(6)#15	-156.31(19)
Na(6)#10-Na(5)-Na(4)-Na(6)#15	112.0(3)
Na(1)#11-Na(5)-Na(4)-Na(6)#15	59.83(10)
Na(1)#9-Na(5)-Na(4)-Na(6)#15	-104.17(11)
O(5W)-Na(5)-Na(4)-Na(6)#6	22.17(10)
O(2W)-Na(5)-Na(4)-Na(6)#6	-157.83(10)
O(3W)-Na(5)-Na(4)-Na(6)#6	22.17(10)
O(2)#2-Na(5)-Na(4)-Na(6)#6	112.69(12)
O(2)#9-Na(5)-Na(4)-Na(6)#6	-68.35(14)
O(4W)-Na(5)-Na(4)-Na(6)#6	-157.83(10)
Na(6)-Na(5)-Na(4)-Na(6)#6	-112.0(3)
Na(6)#10-Na(5)-Na(4)-Na(6)#6	156.31(19)
Na(1)#11-Na(5)-Na(4)-Na(6)#6	104.17(11)
Na(1)#9-Na(5)-Na(4)-Na(6)#6	-59.83(10)
O(5W)-Na(5)-Na(4)-Na(3)	180.0
O(2W)-Na(5)-Na(4)-Na(3)	0.0
O(3W)-Na(5)-Na(4)-Na(3)	180.0
O(2)#2-Na(5)-Na(4)-Na(3)	-89.48(9)
O(2)#9-Na(5)-Na(4)-Na(3)	89.48(9)
O(4W)-Na(5)-Na(4)-Na(3)	0.0
Na(6)-Na(5)-Na(4)-Na(3)	45.9(2)
Na(6)#10-Na(5)-Na(4)-Na(3)	-45.9(2)
Na(1)#11-Na(5)-Na(4)-Na(3)	-98.00(4)
Na(1)#9-Na(5)-Na(4)-Na(3)	98.00(4)
O(5W)-Na(5)-Na(4)-Na(1)#9	82.00(4)
O(2W)-Na(5)-Na(4)-Na(1)#9	-98.00(4)
O(3W)-Na(5)-Na(4)-Na(1)#9	82.00(4)
O(2)#2-Na(5)-Na(4)-Na(1)#9	172.52(11)
O(2)#9-Na(5)-Na(4)-Na(1)#9	-8.52(9)
O(4W)-Na(5)-Na(4)-Na(1)#9	-98.00(4)
Na(6)-Na(5)-Na(4)-Na(1)#9	-52.1(2)
Na(6)#10-Na(5)-Na(4)-Na(1)#9	-143.9(2)
Na(1)#11-Na(5)-Na(4)-Na(1)#9	164.00(8)
O(5W)-Na(5)-Na(4)-Na(1)#11	-82.00(4)
O(2W)-Na(5)-Na(4)-Na(1)#11	98.00(4)
O(3W)-Na(5)-Na(4)-Na(1)#11	-82.00(4)
O(2)#2-Na(5)-Na(4)-Na(1)#11	8.52(9)
O(2)#9-Na(5)-Na(4)-Na(1)#11	-172.52(11)
O(4W)-Na(5)-Na(4)-Na(1)#11	98.00(4)
Na(6)-Na(5)-Na(4)-Na(1)#11	143.9(2)
Na(6)#10-Na(5)-Na(4)-Na(1)#11	52.1(2)

Na(1)#9-Na(5)-Na(4)-Na(1)#11	-164.00(8)
O(7W)-Na(4)-O(6W)-Na(3)	0.0
O(4W)-Na(4)-O(6W)-Na(3)	180.0
O(5W)-Na(4)-O(6W)-Na(3)	180.0
O(5)#13-Na(4)-O(6W)-Na(3)	88.08(7)
O(5)#14-Na(4)-O(6W)-Na(3)	-88.08(7)
Na(5)-Na(4)-O(6W)-Na(3)	180.0
Na(6)#15-Na(4)-O(6W)-Na(3)	12.93(5)
Na(6)#6-Na(4)-O(6W)-Na(3)	-12.93(5)
Na(1)#9-Na(4)-O(6W)-Na(3)	-103.56(9)
Na(1)#11-Na(4)-O(6W)-Na(3)	103.56(9)
O(4W)-Na(4)-O(7W)-Na(6)#15	-148.3(2)
O(6W)-Na(4)-O(7W)-Na(6)#15	31.7(2)
O(5W)-Na(4)-O(7W)-Na(6)#15	-148.3(2)
O(5)#13-Na(4)-O(7W)-Na(6)#15	-48.5(2)
O(5)#14-Na(4)-O(7W)-Na(6)#15	111.8(2)
Na(5)-Na(4)-O(7W)-Na(6)#15	-148.3(2)
Na(6)#6-Na(4)-O(7W)-Na(6)#15	63.4(4)
Na(3)-Na(4)-O(7W)-Na(6)#15	31.7(2)
Na(1)#9-Na(4)-O(7W)-Na(6)#15	147.72(19)
Na(1)#11-Na(4)-O(7W)-Na(6)#15	-84.4(2)
O(4W)-Na(4)-O(7W)-Na(6)#6	148.3(2)
O(6W)-Na(4)-O(7W)-Na(6)#6	-31.7(2)
O(5W)-Na(4)-O(7W)-Na(6)#6	148.3(2)
O(5)#13-Na(4)-O(7W)-Na(6)#6	-111.8(2)
O(5)#14-Na(4)-O(7W)-Na(6)#6	48.5(2)
Na(5)-Na(4)-O(7W)-Na(6)#6	148.3(2)
Na(6)#15-Na(4)-O(7W)-Na(6)#6	-63.4(4)
Na(3)-Na(4)-O(7W)-Na(6)#6	-31.7(2)
Na(1)#9-Na(4)-O(7W)-Na(6)#6	84.4(2)
Na(1)#11-Na(4)-O(7W)-Na(6)#6	-147.72(19)
Na(5)-O(2W)-Na(6)-Na(6)#10	99.27(12)
Na(6)#10-O(2W)-Na(6)-O(7W)#12	61.83(18)
Na(5)-O(2W)-Na(6)-O(7W)#12	161.10(13)
Na(6)#10-O(2W)-Na(6)-O(3)#9	-158.78(11)
Na(5)-O(2W)-Na(6)-O(3)#9	-59.50(16)
Na(6)#10-O(2W)-Na(6)-Na(3)#12	-33.0(3)
Na(5)-O(2W)-Na(6)-Na(3)#12	66.3(3)
Na(6)#10-O(2W)-Na(6)-O(6)#9	147.6(2)
Na(5)-O(2W)-Na(6)-O(6)#9	-113.1(3)
Na(6)#10-O(2W)-Na(6)-Cu(1)#9	-166.80(11)
Na(5)-O(2W)-Na(6)-Cu(1)#9	-67.5(2)
Na(6)#10-O(2W)-Na(6)-Na(5)	-99.27(12)
Na(6)#10-O(2W)-Na(6)-Na(4)#12	58.86(19)
Na(5)-O(2W)-Na(6)-Na(4)#12	158.14(11)
O(5W)-Na(5)-Na(6)-Na(6)#10	113.25(17)

O(2W)-Na(5)-Na(6)-Na(6)#10	-69.03(12)
O(3W)-Na(5)-Na(6)-Na(6)#10	80.04(9)
O(2)#2-Na(5)-Na(6)-Na(6)#10	0.25(9)
O(2)#9-Na(5)-Na(6)-Na(6)#10	179.74(9)
O(4W)-Na(5)-Na(6)-Na(6)#10	-100.52(6)
Na(4)-Na(5)-Na(6)-Na(6)#10	-134.3(3)
Na(1)#11-Na(5)-Na(6)-Na(6)#10	1.47(8)
Na(1)#9-Na(5)-Na(6)-Na(6)#10	178.85(7)
O(5W)-Na(5)-Na(6)-O(7W)#12	158.2(2)
O(2W)-Na(5)-Na(6)-O(7W)#12	-24.12(18)
O(3W)-Na(5)-Na(6)-O(7W)#12	125.0(3)
O(2)#2-Na(5)-Na(6)-O(7W)#12	45.2(3)
O(2)#9-Na(5)-Na(6)-O(7W)#12	-135.4(2)
O(4W)-Na(5)-Na(6)-O(7W)#12	-55.6(2)
Na(4)-Na(5)-Na(6)-O(7W)#12	-89.4(3)
Na(6)#10-Na(5)-Na(6)-O(7W)#12	44.9(2)
Na(1)#11-Na(5)-Na(6)-O(7W)#12	46.4(3)
Na(1)#9-Na(5)-Na(6)-O(7W)#12	-136.2(2)
O(5W)-Na(5)-Na(6)-O(2W)	-177.72(16)
O(3W)-Na(5)-Na(6)-O(2W)	149.07(16)
O(2)#2-Na(5)-Na(6)-O(2W)	69.28(15)
O(2)#9-Na(5)-Na(6)-O(2W)	-111.23(16)
O(4W)-Na(5)-Na(6)-O(2W)	-31.49(15)
Na(4)-Na(5)-Na(6)-O(2W)	-65.3(3)
Na(6)#10-Na(5)-Na(6)-O(2W)	69.03(12)
Na(1)#11-Na(5)-Na(6)-O(2W)	70.50(16)
Na(1)#9-Na(5)-Na(6)-O(2W)	-112.11(13)
O(5W)-Na(5)-Na(6)-O(3)#9	-64.2(2)
O(2W)-Na(5)-Na(6)-O(3)#9	113.5(2)
O(3W)-Na(5)-Na(6)-O(3)#9	-97.42(15)
O(2)#2-Na(5)-Na(6)-O(3)#9	-177.21(16)
O(2)#9-Na(5)-Na(6)-O(3)#9	2.28(13)
O(4W)-Na(5)-Na(6)-O(3)#9	82.02(13)
Na(4)-Na(5)-Na(6)-O(3)#9	48.3(3)
Na(6)#10-Na(5)-Na(6)-O(3)#9	-177.46(11)
Na(1)#11-Na(5)-Na(6)-O(3)#9	-175.99(13)
Na(1)#9-Na(5)-Na(6)-O(3)#9	1.39(14)
O(5W)-Na(5)-Na(6)-Na(3)#12	51.1(2)
O(2W)-Na(5)-Na(6)-Na(3)#12	-131.14(19)
O(3W)-Na(5)-Na(6)-Na(3)#12	17.94(13)
O(2)#2-Na(5)-Na(6)-Na(3)#12	-61.85(16)
O(2)#9-Na(5)-Na(6)-Na(3)#12	117.63(15)
O(4W)-Na(5)-Na(6)-Na(3)#12	-162.63(11)
Na(4)-Na(5)-Na(6)-Na(3)#12	163.6(2)
Na(6)#10-Na(5)-Na(6)-Na(3)#12	-62.11(13)
Na(1)#11-Na(5)-Na(6)-Na(3)#12	-60.64(17)

Na(1)#9-Na(5)-Na(6)-Na(3)#12	116.75(13)
O(5W)-Na(5)-Na(6)-O(6)#9	-67.6(3)
O(2W)-Na(5)-Na(6)-O(6)#9	110.1(3)
O(3W)-Na(5)-Na(6)-O(6)#9	-100.8(3)
O(2)#2-Na(5)-Na(6)-O(6)#9	179.4(2)
O(2)#9-Na(5)-Na(6)-O(6)#9	-1.1(3)
O(4W)-Na(5)-Na(6)-O(6)#9	78.7(3)
Na(4)-Na(5)-Na(6)-O(6)#9	44.9(4)
Na(6)#10-Na(5)-Na(6)-O(6)#9	179.2(2)
Na(1)#11-Na(5)-Na(6)-O(6)#9	-179.4(2)
Na(1)#9-Na(5)-Na(6)-O(6)#9	-2.0(3)
O(5W)-Na(5)-Na(6)-Cu(1)#9	-51.6(2)
O(2W)-Na(5)-Na(6)-Cu(1)#9	126.12(18)
O(3W)-Na(5)-Na(6)-Cu(1)#9	-84.81(12)
O(2)#2-Na(5)-Na(6)-Cu(1)#9	-164.60(12)
O(2)#9-Na(5)-Na(6)-Cu(1)#9	14.89(12)
O(4W)-Na(5)-Na(6)-Cu(1)#9	94.63(10)
Na(4)-Na(5)-Na(6)-Cu(1)#9	60.9(3)
Na(6)#10-Na(5)-Na(6)-Cu(1)#9	-164.85(8)
Na(1)#11-Na(5)-Na(6)-Cu(1)#9	-163.38(9)
Na(1)#9-Na(5)-Na(6)-Cu(1)#9	14.00(12)
O(5W)-Na(5)-Na(6)-Na(4)#12	140.7(2)
O(2W)-Na(5)-Na(6)-Na(4)#12	-41.6(2)
O(3W)-Na(5)-Na(6)-Na(4)#12	107.5(3)
O(2)#2-Na(5)-Na(6)-Na(4)#12	27.7(3)
O(2)#9-Na(5)-Na(6)-Na(4)#12	-152.8(3)
O(4W)-Na(5)-Na(6)-Na(4)#12	-73.1(3)
Na(4)-Na(5)-Na(6)-Na(4)#12	-106.8(3)
Na(6)#10-Na(5)-Na(6)-Na(4)#12	27.5(3)
Na(1)#11-Na(5)-Na(6)-Na(4)#12	28.9(3)
Na(1)#9-Na(5)-Na(6)-Na(4)#12	-153.7(2)
Na(4)-O(6W)-Na(3)-Na(6)#15	-21.33(10)
Na(4)-O(6W)-Na(3)-Na(6)#6	21.33(10)
Na(4)-O(6W)-Na(3)-Cl(1)#15	-109.86(18)
Na(4)-O(6W)-Na(3)-Cl(1)#6	109.86(18)
O(7W)-Na(4)-Na(3)-Na(6)#15	-21.90(9)
O(4W)-Na(4)-Na(3)-Na(6)#15	158.10(9)
O(6W)-Na(4)-Na(3)-Na(6)#15	158.10(9)
O(5W)-Na(4)-Na(3)-Na(6)#15	-21.90(9)
O(5)#13-Na(4)-Na(3)-Na(6)#15	73.32(11)
O(5)#14-Na(4)-Na(3)-Na(6)#15	-117.12(13)
Na(5)-Na(4)-Na(3)-Na(6)#15	158.10(9)
Na(6)#6-Na(4)-Na(3)-Na(6)#15	-43.79(19)
Na(1)#9-Na(4)-Na(3)-Na(6)#15	-104.15(11)
Na(1)#11-Na(4)-Na(3)-Na(6)#15	60.36(14)
O(7W)-Na(4)-Na(3)-Na(6)#6	21.90(9)

O(4W)-Na(4)-Na(3)-Na(6)#6	-158.10(9)
O(6W)-Na(4)-Na(3)-Na(6)#6	-158.10(9)
O(5W)-Na(4)-Na(3)-Na(6)#6	21.90(9)
O(5)#13-Na(4)-Na(3)-Na(6)#6	117.12(13)
O(5)#14-Na(4)-Na(3)-Na(6)#6	-73.32(11)
Na(5)-Na(4)-Na(3)-Na(6)#6	-158.10(9)
Na(6)#15-Na(4)-Na(3)-Na(6)#6	43.79(19)
Na(1)#9-Na(4)-Na(3)-Na(6)#6	-60.36(14)
Na(1)#11-Na(4)-Na(3)-Na(6)#6	104.15(11)
O(7W)-Na(4)-Na(3)-O(6W)	180.0
O(4W)-Na(4)-Na(3)-O(6W)	0.0
O(5W)-Na(4)-Na(3)-O(6W)	180.0
O(5)#13-Na(4)-Na(3)-O(6W)	-84.78(8)
O(5)#14-Na(4)-Na(3)-O(6W)	84.78(8)
Na(5)-Na(4)-Na(3)-O(6W)	0.0
Na(6)#15-Na(4)-Na(3)-O(6W)	-158.10(9)
Na(6)#6-Na(4)-Na(3)-O(6W)	158.10(10)
Na(1)#9-Na(4)-Na(3)-O(6W)	97.75(8)
Na(1)#11-Na(4)-Na(3)-O(6W)	-97.75(8)
O(7W)-Na(4)-Na(3)-Cl(1)#15	-93.0(2)
O(4W)-Na(4)-Na(3)-Cl(1)#15	87.0(2)
O(6W)-Na(4)-Na(3)-Cl(1)#15	87.0(2)
O(5W)-Na(4)-Na(3)-Cl(1)#15	-93.0(2)
O(5)#13-Na(4)-Na(3)-Cl(1)#15	2.3(2)
O(5)#14-Na(4)-Na(3)-Cl(1)#15	171.8(2)
Na(5)-Na(4)-Na(3)-Cl(1)#15	87.0(2)
Na(6)#15-Na(4)-Na(3)-Cl(1)#15	-71.06(18)
Na(6)#6-Na(4)-Na(3)-Cl(1)#15	-114.9(3)
Na(1)#9-Na(4)-Na(3)-Cl(1)#15	-175.21(17)
Na(1)#11-Na(4)-Na(3)-Cl(1)#15	-10.7(3)
O(7W)-Na(4)-Na(3)-Cl(1)#6	93.0(2)
O(4W)-Na(4)-Na(3)-Cl(1)#6	-87.0(2)
O(6W)-Na(4)-Na(3)-Cl(1)#6	-87.0(2)
O(5W)-Na(4)-Na(3)-Cl(1)#6	93.0(2)
O(5)#13-Na(4)-Na(3)-Cl(1)#6	-171.8(2)
O(5)#14-Na(4)-Na(3)-Cl(1)#6	-2.3(2)
Na(5)-Na(4)-Na(3)-Cl(1)#6	-87.0(2)
Na(6)#15-Na(4)-Na(3)-Cl(1)#6	114.9(3)
Na(6)#6-Na(4)-Na(3)-Cl(1)#6	71.06(18)
Na(1)#9-Na(4)-Na(3)-Cl(1)#6	10.7(3)
Na(1)#11-Na(4)-Na(3)-Cl(1)#6	175.21(17)

Transformações de simetria utilizadas para gerar os átomos equivalentes

#1 $x, y, z-1$ #2 $x, y, -z+1/2$ #3 $x, -y+3/2, -z$
#4 $-x+1, -y+1, -z$ #5 $x, -y+1/2, -z$ #6 $-x+1, y-1/2, z$

#7 $x, -y+1/2, -z+1$ #8 $-x+1, y+1/2, z-1$
 #9 $x, y, z+1$ #10 $x, y, -z+3/2$ #11 $x, -y+1/2, z+1/2$
 #12 $-x+1, y+1/2, z$ #13 $-x+1, y-1/2, -z+1/2$
 #14 $-x+1, y-1/2, z+1$ #15 $-x+1, y-1/2, -z+3/2$

COMPLEXO $\{[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_4[\text{Cu}_2(\text{mpyba})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}$

Dados sobre o cristal e sobre o refinamento da estrutura 2b

Código de Identificação	2b
Fórmula Empírica	C16 H20 Cu2 N3 O5.50
Peso molecular	469.43
Temperatura de coleta	296(2) K
Comprimento de onda	0.71073 Å
Sistema Cristalino e grupo pontual	Ortorrômico, C2/c
Dimensões da cela Unitária	a = 22.407(3) Å alpha = 90 deg. b = 15.961(2) Å beta = 116.624(2) deg. c = 16.0589(18) Å gamma = 90 deg.
Volume	5134.4(11) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.215 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.682 mm ⁻¹
Limiting indices	-28<=h<=23, -20<=k<=19, -6<=l<=19
Reflections collected / unique	11576 / 5344 [R(int) = 0.0299]
Completeness to theta	27.08 94.5 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
R indices (all data)	R1 = 0.1214, wR2 = 0.3389
Largest diff. peak and hole	1.273 and -0.450 e.Å ⁻³
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0938, wR2 = 0.3062

Coordenadas Atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros deslocamento isotrópico equivalentes

	x	y	z	U(eq)
C(1C)	8154(4)	4570(5)	4088(6)	102(2)
C(2C)	7775(6)	3255(6)	4349(7)	132(3)
C(4C)	6947(6)	4266(11)	3382(12)	209(6)
C(3C)	7699(10)	3603(8)	2826(8)	185(6)
C(9)	9461(4)	7432(4)	4596(5)	89(2)
C(8)	9981(3)	6826(3)	4591(4)	69(1)
C(7)	7533(3)	6037(6)	2006(5)	99(2)
C(6)	7924(3)	5568(5)	1573(4)	91(2)
N(1C)	7642(3)	3934(4)	3672(4)	101(2)
N(3)	9744(2)	6317(2)	3857(3)	57(1)
N(2)	8564(2)	5741(3)	1993(3)	71(1)
O(6)	8909(3)	7426(3)	3908(4)	98(1)
O(5)	9635(4)	7912(4)	5273(5)	143(2)
O(2)	6921(3)	5860(6)	1733(4)	148(3)
O(1)	7628(3)	5091(5)	902(4)	137(2)
O(3)	7840(3)	6567(3)	2620(4)	99(1)
O(4)	10565(3)	6806(3)	5250(3)	100(1)
Cu(1)	8808(1)	6555(1)	3012(1)	69(1)
N(1)	9372(2)	5979(2)	1501(2)	57(1)
C(1)	9004(3)	5418(3)	1658(3)	63(1)
C(5)	10170(2)	5707(3)	3764(3)	56(1)
C(4)	10098(3)	4877(3)	3916(3)	64(1)
C(2)	9061(3)	4563(3)	1547(4)	81(2)
C(3)	10489(4)	4293(4)	3745(4)	84(2)
O(1W)	9019(4)	7576(3)	1948(5)	128(2)
N(3C)	7500	7500	5000	109(3)
O(2W)	5993(12)	7481(11)	2025(6)	364(13)
N(2C)	4499(5)	5212(7)	5279(9)	104(3)
C(5C)	4274(12)	6118(9)	5240(14)	152(8)
C(7C)	3994(9)	4624(10)	5359(19)	145(7)
C(8C)	5188(10)	5250(30)	6020(20)	249(14)
C(6C)	4408(18)	4996(17)	4392(14)	176(9)
C(9C)	6945(13)	7970(20)	4507(17)	169(8)
C(10C)	7878(12)	7190(20)	4612(15)	177(8)
C(11C)	7056(15)	7320(20)	4059(16)	191(9)
C(12C)	7586(19)	8200(20)	4490(20)	190(9)

Comprimentos [Å] e ângulos de ligação [deg] para 2b.

C(1C)-N(1C)	1.452(9)	C(3)-H(3)	0.9300
C(1C)-H(1C1)	0.9600	O(1W)-H(1W)	0.8468
C(1C)-H(1C2)	0.9600	O(1W)-H(2W)	0.8351
C(1C)-H(1C3)	0.9600	N(3C)-C(10C)	1.352(16)
C(2C)-N(1C)	1.468(10)	N(3C)-C(10C)#2	1.352(16)
C(2C)-H(2C1)	0.9600	N(3C)-C(9C)#2	1.360(17)
C(2C)-H(2C2)	0.9600	N(3C)-C(9C)	1.360(17)
C(2C)-H(2C3)	0.9600	N(3C)-C(11C)	1.42(2)
C(4C)-N(1C)	1.507(14)	N(3C)-C(11C)#2	1.42(2)
C(4C)-H(4C1)	0.9600	N(3C)-C(12C)#2	1.44(3)
C(4C)-H(4C2)	0.9600	N(3C)-C(12C)	1.44(3)
C(4C)-H(4C3)	0.9600	O(2W)-H(3W)	0.8769
C(3C)-N(1C)	1.515(13)	O(2W)-H(4W)	0.9530
C(3C)-H(3C1)	0.9600	N(2C)-C(6C)	1.390(17)
C(3C)-H(3C2)	0.9600	N(2C)-C(8C)	1.467(16)
C(3C)-H(3C3)	0.9600	N(2C)-C(7C)	1.519(15)
C(9)-O(6)	1.236(9)	N(2C)-C(5C)	1.523(15)
C(9)-O(5)	1.241(8)	C(5C)-H(5C1)	0.9600
C(9)-C(8)	1.517(9)	C(5C)-H(5C2)	0.9600
C(8)-O(4)	1.263(7)	C(5C)-H(5C3)	0.9600
C(8)-N(3)	1.330(6)	C(7C)-H(7C1)	0.9600
C(7)-O(3)	1.245(10)	C(7C)-H(7C2)	0.9600
C(7)-O(2)	1.270(8)	C(7C)-H(7C3)	0.9600
C(7)-C(6)	1.535(11)	C(8C)-H(8C1)	0.9600
C(6)-O(1)	1.241(9)	C(8C)-H(8C2)	0.9600
C(6)-N(2)	1.313(8)	C(8C)-H(8C3)	0.9600
N(3)-C(5)	1.418(6)	C(6C)-H(6C1)	0.9600
N(3)-Cu(1)	1.957(4)	C(6C)-H(6C2)	0.9600
N(2)-C(1)	1.416(7)	C(6C)-H(6C3)	0.9600
N(2)-Cu(1)	1.964(4)	C(9C)-C(10C)#2	1.31(3)
O(6)-Cu(1)	1.941(5)	C(9C)-H(9A)	0.9600
O(3)-Cu(1)	1.969(5)	C(9C)-H(9B)	0.9600
N(1)-C(1)	1.316(6)	C(9C)-H(9C)	0.9601
N(1)-C(5)#1	1.347(6)	C(9C)-H(11C)	1.0171
C(1)-C(2)	1.389(7)	C(9C)-H(12A)	1.5157
C(5)-N(1)#1	1.347(6)	C(10C)-C(9C)#2	1.31(3)
C(5)-C(4)	1.370(6)	C(10C)-H(10A)	0.9600
C(4)-C(3)	1.389(8)	C(10C)-H(10B)	0.9600
C(4)-H(4)	0.9300	C(10C)-H(10C)	0.9600
C(2)-C(3)#1	1.359(9)	C(11C)-C(12C)	1.77(5)
C(2)-H(2)	0.9300	C(11C)-H(9B)	1.0134
C(3)-C(2)#1	1.359(9)	C(11C)-H(10C)	1.4692
		C(11C)-H(11A)	0.9600

C(11C)-H(11B)	0.9600	C(2C)-N(1C)-C(4C)	109.1(9)
C(11C)-H(11C)	0.9600	C(1C)-N(1C)-C(3C)	106.9(8)
C(11C)-H(12A)	1.4717	C(2C)-N(1C)-C(3C)	109.6(8)
C(12C)-H(9A)	1.1277	C(4C)-N(1C)-C(3C)	
C(12C)-H(10B)	1.5493	109.7(12)	
C(12C)-H(12A)	0.9600	C(8)-N(3)-C(5)	119.4(4)
C(12C)-H(12B)	0.9600	C(8)-N(3)-Cu(1)	112.0(4)
C(12C)-H(12C)	0.9600	C(5)-N(3)-Cu(1)	128.5(3)
N(1C)-C(1C)-H(1C1)	109.5	C(6)-N(2)-C(1)	120.9(5)
N(1C)-C(1C)-H(1C2)	109.5	C(6)-N(2)-Cu(1)	113.5(4)
H(1C1)-C(1C)-H(1C2)	109.5	C(1)-N(2)-Cu(1)	125.2(3)
N(1C)-C(1C)-H(1C3)	109.5	C(9)-O(6)-Cu(1)	113.8(4)
H(1C1)-C(1C)-H(1C3)	109.5	C(7)-O(3)-Cu(1)	112.6(5)
H(1C2)-C(1C)-H(1C3)	109.5	O(6)-Cu(1)-N(3)	83.8(2)
N(1C)-C(2C)-H(2C1)	109.5	O(6)-Cu(1)-N(2)	171.0(2)
N(1C)-C(2C)-H(2C2)	109.5	N(3)-Cu(1)-N(2)	105.15(17)
H(2C1)-C(2C)-H(2C2)	109.5	O(6)-Cu(1)-O(3)	88.6(2)
N(1C)-C(2C)-H(2C3)	109.5	N(3)-Cu(1)-O(3)	155.2(2)
H(2C1)-C(2C)-H(2C3)	109.5	N(2)-Cu(1)-O(3)	83.4(2)
H(2C2)-C(2C)-H(2C3)	109.5	C(1)-N(1)-C(5)#1	118.1(4)
N(1C)-C(4C)-H(4C1)	109.5	N(1)-C(1)-C(2)	123.0(5)
N(1C)-C(4C)-H(4C2)	109.5	N(1)-C(1)-N(2)	115.3(4)
H(4C1)-C(4C)-H(4C2)	109.5	C(2)-C(1)-N(2)	121.7(5)
N(1C)-C(4C)-H(4C3)	109.5	N(1)#1-C(5)-C(4)	122.4(4)
H(4C1)-C(4C)-H(4C3)	109.5	N(1)#1-C(5)-N(3)	117.2(4)
H(4C2)-C(4C)-H(4C3)	109.5	C(4)-C(5)-N(3)	120.4(4)
N(1C)-C(3C)-H(3C1)	109.5	C(5)-C(4)-C(3)	118.6(5)
N(1C)-C(3C)-H(3C2)	109.5	C(5)-C(4)-H(4)	120.7
H(3C1)-C(3C)-H(3C2)	109.5	C(3)-C(4)-H(4)	120.7
N(1C)-C(3C)-H(3C3)	109.5	C(3)#1-C(2)-C(1)	118.7(5)
H(3C1)-C(3C)-H(3C3)	109.5	C(3)#1-C(2)-H(2)	120.7
H(3C2)-C(3C)-H(3C3)	109.5	C(1)-C(2)-H(2)	120.7
O(6)-C(9)-O(5)	125.6(7)	C(2)#1-C(3)-C(4)	119.1(5)
O(6)-C(9)-C(8)	117.1(5)	C(2)#1-C(3)-H(3)	120.4
O(5)-C(9)-C(8)	117.3(8)	C(4)-C(3)-H(3)	120.4
O(4)-C(8)-N(3)	125.5(5)	H(1W)-O(1W)-H(2W)	120.2
O(4)-C(8)-C(9)	121.4(5)	C(10C)-N(3C)-C(10C)#2	80.000(9)
N(3)-C(8)-C(9)	113.0(5)	C(10C)-N(3C)-C(9C)#2	57.8(14)
O(3)-C(7)-O(2)	123.4(8)	C(10C)#2-N(3C)-C(9C)#2	122.2(14)
O(3)-C(7)-C(6)	117.7(6)	C(10C)-N(3C)-C(9C)	122.2(14)
O(2)-C(7)-C(6)	118.8(8)	C(10C)#2-N(3C)-C(9C)	57.8(14)
O(1)-C(6)-N(2)	127.8(7)	C(9C)#2-N(3C)-C(9C)	180.000(10)
O(1)-C(6)-C(7)	120.0(6)	C(10C)-N(3C)-C(11C)	73.6(17)
N(2)-C(6)-C(7)	112.2(6)	C(10C)#2-N(3C)-C(11C)	106.4(17)
C(1C)-N(1C)-C(2C)	108.6(6)	C(9C)#2-N(3C)-C(11C)	122.0(15)
C(1C)-N(1C)-C(4C)	113.0(9)	C(9C)-N(3C)-C(11C)	58.0(15)

C(10C)-N(3C)-C(11C)#2	106.4(17)	N(2C)-C(6C)-H(6C3)	109.5
C(10C)#2-N(3C)-C(11C)#2	73.6(17)	H(6C1)-C(6C)-H(6C3)	109.5
C(9C)#2-N(3C)-C(11C)#2	58.0(15)	H(6C2)-C(6C)-H(6C3)	109.5
C(9C)-N(3C)-C(11C)#2	122.0(15)	C(10C)#2-C(9C)-N(3C)	60.8(11)
C(11C)-N(3C)-C(11C)#2	180.000(9)	C(10C)#2-C(9C)-H(9A)	123.6
C(10C)-N(3C)-C(12C)#2	104.1(19)	N(3C)-C(9C)-H(9A)	108.7
C(10C)#2-N(3C)-C(12C)#2	75.9(19)	C(10C)#2-C(9C)-H(9B)	126.7
C(9C)#2-N(3C)-C(12C)#2	64.3(17)	N(3C)-C(9C)-H(9B)	107.9
C(9C)-N(3C)-C(12C)#2	15.7(17)	H(9A)-C(9C)-H(9B)	109.5
C(11C)-N(3C)-C(12C)#2	104(2)	C(10C)#2-C(9C)-H(9C)	51.0
C(11C)#2-N(3C)-C(12C)#2	76(2)	N(3C)-C(9C)-H(9C)	111.7
C(10C)-N(3C)-C(12C)	75.9(19)	H(9A)-C(9C)-H(9C)	109.5
C(10C)#2-N(3C)-C(12C)	104.1(19)	H(9B)-C(9C)-H(9C)	109.5
C(9C)#2-N(3C)-C(12C)	115.7(17)	C(10C)#2-C(9C)-H(11C)	149.1
C(9C)-N(3C)-C(12C)	64.3(17)	N(3C)-C(9C)-H(11C)	107.9
C(11C)-N(3C)-C(12C)	76(2)	H(9A)-C(9C)-H(11C)	86.9
C(11C)#2-N(3C)-C(12C)	104(2)	H(9B)-C(9C)-H(11C)	24.6
C(12C)#2-N(3C)-C(12C)	180(2)	H(9C)-C(9C)-H(11C)	128.4
H(3W)-O(2W)-H(4W)	98.6	C(10C)#2-C(9C)-H(12A)	140.0
C(6C)-N(2C)-C(8C)	117.4(19)	N(3C)-C(9C)-H(12A)	85.4
C(6C)-N(2C)-C(7C)	99.2(19)	H(9A)-C(9C)-H(12A)	45.0
C(8C)-N(2C)-C(7C)	120.9(18)	H(9B)-C(9C)-H(12A)	81.6
C(6C)-N(2C)-C(5C)	107.4(17)	H(9C)-C(9C)-H(12A)	154.1
C(8C)-N(2C)-C(5C)	101(2)	H(11C)-C(9C)-H(12A)	57.6
C(7C)-N(2C)-C(5C)	110.1(14)	C(9C)#2-C(10C)-N(3C)	61.4(12)
N(2C)-C(5C)-H(5C1)	109.5	C(9C)#2-C(10C)-H(10A)	42.6
N(2C)-C(5C)-H(5C2)	109.5	N(3C)-C(10C)-H(10A)	103.9
H(5C1)-C(5C)-H(5C2)	109.5	C(9C)#2-C(10C)-H(10B)	131.2
N(2C)-C(5C)-H(5C3)	109.5	N(3C)-C(10C)-H(10B)	117.2
H(5C1)-C(5C)-H(5C3)	109.5	H(10A)-C(10C)-H(10B)	109.5
H(5C2)-C(5C)-H(5C3)	109.5	C(9C)#2-C(10C)-H(10C)	117.4
N(2C)-C(7C)-H(7C1)	109.5	N(3C)-C(10C)-H(10C)	107.1
N(2C)-C(7C)-H(7C2)	109.5	H(10A)-C(10C)-H(10C)	109.5
H(7C1)-C(7C)-H(7C2)	109.5	H(10B)-C(10C)-H(10C)	109.5
N(2C)-C(7C)-H(7C3)	109.5	N(3C)-C(11C)-C(12C)	52.4(14)
H(7C1)-C(7C)-H(7C3)	109.5	N(3C)-C(11C)-H(9B)	100.8
H(7C2)-C(7C)-H(7C3)	109.5	C(12C)-C(11C)-H(9B)	93.2
N(2C)-C(8C)-H(8C1)	109.5	N(3C)-C(11C)-H(10C)	80.9
N(2C)-C(8C)-H(8C2)	109.5	C(12C)-C(11C)-H(10C)	92.4
H(8C1)-C(8C)-H(8C2)	109.5	H(9B)-C(11C)-H(10C)	174.1
N(2C)-C(8C)-H(8C3)	109.5	N(3C)-C(11C)-H(11A)	98.9
H(8C1)-C(8C)-H(8C3)	109.5	C(12C)-C(11C)-H(11A)	150.9
H(8C2)-C(8C)-H(8C3)	109.5	H(9B)-C(11C)-H(11A)	87.5
N(2C)-C(6C)-H(6C1)	109.5	H(10C)-C(11C)-H(11A)	86.6
N(2C)-C(6C)-H(6C2)	109.5	N(3C)-C(11C)-H(11B)	121.6
H(6C1)-C(6C)-H(6C2)	109.5	C(12C)-C(11C)-H(11B)	92.4

H(9B)-C(11C)-H(11B)	129.5	N(3C)-C(12C)-H(10B)	83.1
H(10C)-C(11C)-H(11B)	52.2	C(11C)-C(12C)-H(10B)	78.9
H(11A)-C(11C)-H(11B)	109.5	H(9A)-C(12C)-H(10B)	150.0
N(3C)-C(11C)-H(11C)	107.2	N(3C)-C(12C)-H(12A)	107.3
C(12C)-C(11C)-H(11C)	79.3	C(11C)-C(12C)-H(12A)	56.4
H(9B)-C(11C)-H(11C)	24.6	H(9A)-C(12C)-H(12A)	61.5
H(10C)-C(11C)-H(11C)	160.0	H(10B)-C(12C)-H(12A)	90.5
H(11A)-C(11C)-H(11C)	109.5	N(3C)-C(12C)-H(12B)	109.5
H(11B)-C(11C)-H(11C)	109.5	C(11C)-C(12C)-H(12B)	118.7
N(3C)-C(11C)-H(12A)	85.0	H(9A)-C(12C)-H(12B)	155.8
C(12C)-C(11C)-H(12A)	32.9	H(10B)-C(12C)-H(12B)	39.9
H(9B)-C(11C)-H(12A)	82.3	H(12A)-C(12C)-H(12B)	109.5
H(10C)-C(11C)-H(12A)	103.5	N(3C)-C(12C)-H(12C)	111.6
H(11A)-C(11C)-H(12A)	169.6	C(11C)-C(12C)-H(12C)	131.8
H(11B)-C(11C)-H(12A)	76.0	H(9A)-C(12C)-H(12C)	58.9
H(11C)-C(11C)-H(12A)	60.1	H(10B)-C(12C)-H(12C)	149.0
N(3C)-C(12C)-C(11C)	51.3(14)	H(12A)-C(12C)-H(12C)	109.5
N(3C)-C(12C)-H(9A)	94.7	H(12B)-C(12C)-H(12C)	109.5
C(11C)-C(12C)-H(9A)	76.6		

Transformações de Simetria utilizadas para gerar os átomos equivalentes:

- #1 $-x+2, y, -z+1/2$
 #2 $-x+3/2, -y+3/2, -z+1$

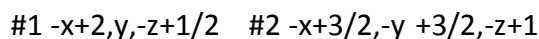
Ângulos de torção para o complexo 2b

O(6)-C(9)-C(8)-O(4)	177.7(6)
O(5)-C(9)-C(8)-O(4)	0.4(10)
O(6)-C(9)-C(8)-N(3)	-4.9(8)
O(5)-C(9)-C(8)-N(3)	177.8(6)
O(3)-C(7)-C(6)-O(1)	-173.5(7)
O(2)-C(7)-C(6)-O(1)	7.5(11)
O(3)-C(7)-C(6)-N(2)	6.4(9)
O(2)-C(7)-C(6)-N(2)	-172.5(7)
O(4)-C(8)-N(3)-C(5)	-1.9(8)
C(9)-C(8)-N(3)-C(5)	-179.1(4)
O(4)-C(8)-N(3)-Cu(1)	179.2(5)
C(9)-C(8)-N(3)-Cu(1)	1.9(6)
O(1)-C(6)-N(2)-C(1)	4.4(11)
C(7)-C(6)-N(2)-C(1)	-175.5(5)
O(1)-C(6)-N(2)-Cu(1)	178.7(7)
C(7)-C(6)-N(2)-Cu(1)	-1.2(6)

O(5)-C(9)-O(6)-Cu(1)	-177.7(6)
C(8)-C(9)-O(6)-Cu(1)	5.3(8)
O(2)-C(7)-O(3)-Cu(1)	170.8(6)
C(6)-C(7)-O(3)-Cu(1)	-8.1(8)
C(9)-O(6)-Cu(1)-N(3)	-3.3(5)
C(9)-O(6)-Cu(1)-N(2)	179(47)
C(9)-O(6)-Cu(1)-O(3)	153.0(5)
C(8)-N(3)-Cu(1)-O(6)	0.5(4)
C(5)-N(3)-Cu(1)-O(6)	-178.4(4)
C(8)-N(3)-Cu(1)-N(2)	-180.0(3)
C(5)-N(3)-Cu(1)-N(2)	1.2(4)
C(8)-N(3)-Cu(1)-O(3)	-72.5(6)
C(5)-N(3)-Cu(1)-O(3)	108.7(6)
C(6)-N(2)-Cu(1)-O(6)	-28.6(14)
C(1)-N(2)-Cu(1)-O(6)	145.4(12)
C(6)-N(2)-Cu(1)-N(3)	154.0(4)
C(1)-N(2)-Cu(1)-N(3)	-31.9(4)
C(6)-N(2)-Cu(1)-O(3)	-2.2(4)
C(1)-N(2)-Cu(1)-O(3)	171.8(4)
C(7)-O(3)-Cu(1)-O(6)	-178.1(5)
C(7)-O(3)-Cu(1)-N(3)	-106.2(6)
C(7)-O(3)-Cu(1)-N(2)	5.9(5)
C(5)#1-N(1)-C(1)-C(2)	-1.1(7)
C(5)#1-N(1)-C(1)-N(2)	176.0(4)
C(6)-N(2)-C(1)-N(1)	126.4(5)
Cu(1)-N(2)-C(1)-N(1)	-47.2(5)
C(6)-N(2)-C(1)-C(2)	-56.6(7)
Cu(1)-N(2)-C(1)-C(2)	129.8(5)
C(8)-N(3)-C(5)-N(1)#1	-75.0(5)
Cu(1)-N(3)-C(5)-N(1)#1	103.7(4)
C(8)-N(3)-C(5)-C(4)	106.7(5)
Cu(1)-N(3)-C(5)-C(4)	-74.6(5)
N(1)#1-C(5)-C(4)-C(3)	-3.3(7)
N(3)-C(5)-C(4)-C(3)	174.8(4)
N(1)-C(1)-C(2)-C(3)#1	-0.7(8)
N(2)-C(1)-C(2)-C(3)#1	-177.5(5)
C(5)-C(4)-C(3)-C(2)#1	1.5(8)
C(10C)-N(3C)-C(9C)-C(10C)#2	180.00(2)
C(9C)#2-N(3C)-C(9C)-C(10C)#2	-84(100)
C(11C)-N(3C)-C(9C)-C(10C)#2	142(3)
C(11C)#2-N(3C)-C(9C)-C(10C)#2	-38(3)
C(12C)#2-N(3C)-C(9C)-C(10C)#2	51(3)
C(12C)-N(3C)-C(9C)-C(10C)#2	-129(3)
C(10C)#2-N(3C)-C(10C)-C(9C)#2	130(100)
C(9C)-N(3C)-C(10C)-C(9C)#2	180.00(2)
C(11C)-N(3C)-C(10C)-C(9C)#2	-147(3)

C(11C)#2-N(3C)-C(10C)-C(9C)#2	33(3)
C(12C)#2-N(3C)-C(10C)-C(9C)#2	-47(3)
C(12C)-N(3C)-C(10C)-C(9C)#2	133(3)
C(10C)-N(3C)-C(11C)-C(12C)	-79(2)
C(10C)#2-N(3C)-C(11C)-C(12C)	101(2)
C(9C)#2-N(3C)-C(11C)-C(12C)	-112(2)
C(9C)-N(3C)-C(11C)-C(12C)	68(2)
C(11C)#2-N(3C)-C(11C)-C(12C)	-61(72)
C(12C)#2-N(3C)-C(11C)-C(12C)	180.000(9)
C(10C)-N(3C)-C(12C)-C(11C)	76.2(18)
C(10C)#2-N(3C)-C(12C)-C(11C)	-103.8(18)
C(9C)#2-N(3C)-C(12C)-C(11C)	119.2(19)
C(9C)-N(3C)-C(12C)-C(11C)	-60.8(19)
C(11C)#2-N(3C)-C(12C)-C(11C)	180.000(9)
C(12C)#2-N(3C)-C(12C)-C(11C)	-174(100)

Transformações de Simetria utilizadas para gerar os átomos equivalentes:



COMPLEXO $\{[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_4[\text{K}_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{mpyba})_4(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot\text{H}_2\text{O}\}$

Dados sobre o cristal e sobre o refinamento da estrutura 2c

Código de Identificação	2c
Fórmula Empírica	C11 H8 Cu2 K2 N4 Na2 O8
Peso molecular	443.23
Temperatura da análise	296(2) K
Comprimento de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino e Grupo Espacial	cmca, ortorrômbico
Dimensões da Cella Unitária	a = 22.521(18) Å $\alpha = 90$ deg b = 13.220(18) Å $\beta = 90$ deg c = 24.87(3) Å $\gamma = 90$ deg
Volume	7406(14) Å ³
Densidade Calculada	16,190 mg/m ³
Coefficiente de Absorção	2.339 mm ⁻¹
F(000)	3456
Ângulo teta de coleta	1.96 to 25.62 deg

Índices limite	-22<=h<=27, -15<=k<=11, -30<=l<=17
Reflexões Coletadas	9766 / 3534 [R(int) = 0.0591]
Completeza	25.62 - 98.5 %
Correção de Absorção	Nenhuma
Método de Refinamento	Mínimos quadrados
Data / restraints / parameters	4383 / 2 / 301
Precisão do fitting	1.017
Índice R	R1 = 0.0828, wR2 = 0.1308

Comprimentos [Å] e ângulos de ligação [deg] para 2c

Cu(1)-N(2)	1.963(4)	C(5)-N(1)#3	1.353(5)
Cu(1)-O(6)	1.964(3)	C(5)-C(4)	1.376(6)
Cu(1)-N(3)	1.971(4)	O(4)-C(8)	1.232(5)
Cu(1)-O(3)	1.971(3)	N(1C)-C(3C)#2	1.488(6)
Cu(1)-K(1)#1	3.804(3)	N(1C)-C(3C)	1.488(6)
Na(1)-O(2W)	2.254(6)	N(1C)-C(2C)	1.497(9)
Na(1)-O(1W)	2.334(4)	N(1C)-C(1C)	1.501(9)
Na(1)-O(1W)#2	2.334(4)	O(1W)-H(1W)	0.8338
Na(1)-O(2)#2	2.424(4)	O(1W)-H(2W)	0.8353
Na(1)-O(2)	2.424(4)	N(2C)-C(5C)#4	1.489(6)
Na(1)-K(1)	3.473(4)	N(2C)-C(5C)	1.489(6)
N(2)-C(6)	1.353(5)	N(2C)-C(4C)	1.511(5)
N(2)-C(1)	1.430(5)	N(2C)-C(4C)#4	1.511(6)
O(2)-C(7)	1.225(5)	C(6)-C(7)	1.562(6)
O(2)-K(1)	2.803(4)	C(8)-C(9)	1.558(6)
O(3)-C(7)	1.285(5)	C(4)-C(3)	1.385(6)
O(3)-K(1)#1	2.800(3)	C(4)-H(4)	0.9300
O(1)-C(6)	1.220(5)	C(3)-C(2)#3	1.375(6)
N(1)-C(1)	1.349(5)	C(3)-H(3)	0.9300
N(1)-C(5)#3	1.353(5)	C(2)-C(3)#3	1.375(6)
N(3)-C(8)	1.336(5)	C(2)-H(2)	0.9300
N(3)-C(5)	1.429(5)	C(2C)-H(2C1)	0.9600
O(5)-C(9)	1.238(5)	C(2C)-H(2C2)	0.9600
O(6)-C(9)	1.274(5)	C(2C)-H(2C3)	0.9600
O(6)-K(1)#1	2.769(4)	C(1C)-H(1C1)	0.9600
O(2W)-K(1)	2.857(5)	C(1C)-H(1C2)	0.9600
O(2W)-H(3W)	0.9055	C(1C)-H(1C3)	0.9600
C(1)-C(2)	1.391(6)	C(3C)-H(3C1)	0.9600
		C(3C)-H(3C2)	0.9600

C(3C)-H(3C3)	0.9600	O(1W)-Na(1)-K(1)	128.80(11)
C(5C)-H(5C1)	0.9600	O(1W)#2-Na(1)-K(1)	128.80(11)
C(5C)-H(5C2)	0.9600	O(2)#2-Na(1)-K(1)	53.22(10)
C(5C)-H(5C3)	0.9600	O(2)-Na(1)-K(1)	53.22(10)
C(4C)-H(4C1)	0.9600	C(6)-N(2)-C(1)	115.3(3)
C(4C)-H(4C2)	0.9600	C(6)-N(2)-Cu(1)	114.4(3)
C(4C)-H(4C3)	0.9600	C(1)-N(2)-Cu(1)	130.2(3)
K(1)-O(6)#5	2.769(4)	C(7)-O(2)-Na(1)	138.8(3)
K(1)-O(6)#1	2.769(4)	C(7)-O(2)-K(1)	122.0(3)
K(1)-O(3)#1	2.800(3)	Na(1)-O(2)-K(1)	82.94(11)
K(1)-O(3)#5	2.800(3)	C(7)-O(3)-Cu(1)	114.5(3)
K(1)-O(2)#2	2.803(4)	C(7)-O(3)-K(1)#1	138.6(3)
K(1)-K(1)#1	3.623(4)	Cu(1)-O(3)-K(1)#1	104.42(13)
K(1)-Cu(1)#1	3.804(3)	C(1)-N(1)-C(5)#3	117.0(3)
K(1)-Cu(1)#5	3.804(3)	C(8)-N(3)-C(5)	115.9(3)
K(1)-H(3W)	3.0533	C(8)-N(3)-Cu(1)	114.3(3)
O(3WA)-H(5WA)	0.9515	C(5)-N(3)-Cu(1)	129.9(3)
O(3WA)-H(6WB)	0.7585	C(9)-O(6)-Cu(1)	114.8(3)
O(3WC)-H(5W)	0.8551	C(9)-O(6)-K(1)#1	137.3(3)
O(3WC)-H(6W)	0.8385	Cu(1)-O(6)-K(1)#1	105.74(13)
O(3WC)-H(5WB)	1.3006	Na(1)-O(2W)-K(1)	84.72(14)
O(3WB)-H(5WC)	1.4714	Na(1)-O(2W)-H(3W)	128.6
O(3WB)-H(6WC)	1.4478	K(1)-O(2W)-H(3W)	93.7
O(3WB)-H(5WB)	0.8337	N(1)-C(1)-C(2)	122.9(4)
O(3WB)-H(6WB)	0.8805	N(1)-C(1)-N(2)	115.9(4)
N(2)-Cu(1)-O(6)	168.52(13)	C(2)-C(1)-N(2)	121.2(4)
N(2)-Cu(1)-N(3)	106.19(15)	N(1)#3-C(5)-C(4)	123.4(4)
O(6)-Cu(1)-N(3)	83.13(15)	N(1)#3-C(5)-N(3)	114.1(3)
N(2)-Cu(1)-O(3)	83.61(14)	C(4)-C(5)-N(3)	122.5(4)
O(6)-Cu(1)-O(3)	86.72(14)	C(3C)#2-N(1C)-C(3C)	111.0(6)
N(3)-Cu(1)-O(3)	169.54(13)	C(3C)#2-N(1C)-C(2C)	109.9(4)
N(2)-Cu(1)-K(1)#1	127.81(10)	C(3C)-N(1C)-C(2C)	109.9(4)
O(6)-Cu(1)-K(1)#1	44.47(9)	C(3C)#2-N(1C)-C(1C)	109.6(4)
N(3)-Cu(1)-K(1)#1	125.52(11)	C(3C)-N(1C)-C(1C)	109.6(4)
O(3)-Cu(1)-K(1)#1	45.47(10)	C(2C)-N(1C)-C(1C)	106.8(6)
O(2W)-Na(1)-O(1W)	109.56(14)	Na(1)-O(1W)-H(1W)	109.0
O(2W)-Na(1)-O(1W)#2	109.56(15)	Na(1)-O(1W)-H(2W)	108.7
O(1W)-Na(1)-O(1W)#2	102.3(2)	H(1W)-O(1W)-H(2W)	112.5
O(2W)-Na(1)-O(2)#2	93.26(14)	C(5C)#4-N(2C)-C(5C)	110.8(6)
O(1W)-Na(1)-O(2)#2	152.14(16)	C(5C)#4-N(2C)-C(4C)	108.9(3)
O(1W)#2-Na(1)-O(2)#2	84.01(13)	C(5C)-N(2C)-C(4C)	109.2(3)
O(2W)-Na(1)-O(2)	93.26(14)	C(5C)#4-N(2C)-C(4C)#4	109.2(3)
O(1W)-Na(1)-O(2)	84.01(13)	C(5C)-N(2C)-C(4C)#4	108.9(3)
O(1W)#2-Na(1)-O(2)	152.14(16)	C(4C)-N(2C)-C(4C)#4	109.8(5)
O(2)#2-Na(1)-O(2)	78.79(18)	O(1)-C(6)-N(2)	127.5(4)
O(2W)-Na(1)-K(1)	55.01(13)	O(1)-C(6)-C(7)	120.7(4)

N(2)-C(6)-C(7)	111.8(4)	N(2C)-C(4C)-H(4C3)	109.5
O(2)-C(7)-O(3)	125.4(4)	H(4C1)-C(4C)-H(4C3)	109.5
O(2)-C(7)-C(6)	119.0(4)	H(4C2)-C(4C)-H(4C3)	109.5
O(3)-C(7)-C(6)	115.7(3)	O(6)#5-K(1)-O(6)#1	96.63(16)
O(4)-C(8)-N(3)	128.4(4)	O(6)#5-K(1)-O(3)#1	16.36(12)
O(4)-C(8)-C(9)	119.6(4)	O(6)#1-K(1)-O(3)#1	58.03(10)
N(3)-C(8)-C(9)	111.9(3)	O(6)#5-K(1)-O(3)#5	58.03(10)
O(5)-C(9)-O(6)	125.6(4)	O(6)#1-K(1)-O(3)#5	16.36(12)
O(5)-C(9)-C(8)	118.8(4)	O(3)#1-K(1)-O(3)#5	81.35(15)
O(6)-C(9)-C(8)	115.6(4)	O(6)#5-K(1)-O(2)	88.67(13)
C(5)-C(4)-C(3)	118.7(4)	O(6)#1-K(1)-O(2)	142.82(10)
C(5)-C(4)-H(4)	120.7	O(3)#1-K(1)-O(2)	148.08(10)
C(3)-C(4)-H(4)	120.7	O(3)#5-K(1)-O(2)	97.66(12)
C(2)#3-C(3)-C(4)	119.4(4)	O(6)#5-K(1)-O(2)#2	142.82(10)
C(2)#3-C(3)-H(3)	120.3	O(6)#1-K(1)-O(2)#2	88.67(13)
C(4)-C(3)-H(3)	120.3	O(3)#1-K(1)-O(2)#2	97.66(12)
C(3)#3-C(2)-C(1)	118.7(4)	O(3)#5-K(1)-O(2)#2	148.08(10)
C(3)#3-C(2)-H(2)	120.6	O(2)-K(1)-O(2)#2	66.59(17)
C(1)-C(2)-H(2)	120.6	O(6)#5-K(1)-O(2W)	72.71(8)
N(1C)-C(2C)-H(2C1)	109.5	O(6)#1-K(1)-O(2W)	72.71(9)
N(1C)-C(2C)-H(2C2)	109.5	O(3)#1-K(1)-O(2W)	130.34(8)
H(2C1)-C(2C)-H(2C2)	109.5	O(3)#5-K(1)-O(2W)	130.34(8)
N(1C)-C(2C)-H(2C3)	109.5	O(2)-K(1)-O(2W)	73.91(10)
H(2C1)-C(2C)-H(2C3)	109.5	O(2)#2-K(1)-O(2W)	73.91(10)
H(2C2)-C(2C)-H(2C3)	109.5	O(6)#5-K(1)-Na(1)	99.08(9)
N(1C)-C(1C)-H(1C1)	109.5	O(6)#1-K(1)-Na(1)	99.08(9)
N(1C)-C(1C)-H(1C2)	109.5	O(3)#1-K(1)-Na(1)	138.54(8)
H(1C1)-C(1C)-H(1C2)	109.5	O(3)#5-K(1)-Na(1)	138.54(8)
N(1C)-C(1C)-H(1C3)	109.5	O(2)-K(1)-Na(1)	43.85(8)
H(1C1)-C(1C)-H(1C3)	109.5	O(2)#2-K(1)-Na(1)	43.85(8)
H(1C2)-C(1C)-H(1C3)	109.5	O(2W)-K(1)-Na(1)	40.27(10)
N(1C)-C(3C)-H(3C1)	109.5	O(6)#5-K(1)-K(1)#1	123.90(7)
N(1C)-C(3C)-H(3C2)	109.5	O(6)#1-K(1)-K(1)#1	123.90(7)
H(3C1)-C(3C)-H(3C2)	109.5	O(3)#1-K(1)-K(1)#1	69.04(9)
N(1C)-C(3C)-H(3C3)	109.5	O(3)#5-K(1)-K(1)#1	69.04(9)
H(3C1)-C(3C)-H(3C3)	109.5	O(2)-K(1)-K(1)#1	80.75(10)
H(3C2)-C(3C)-H(3C3)	109.5	O(2)#2-K(1)-K(1)#1	80.75(10)
N(2C)-C(5C)-H(5C1)	109.5	O(2W)-K(1)-K(1)#1	149.55(11)
N(2C)-C(5C)-H(5C2)	109.5	Na(1)-K(1)-K(1)#1	109.28(11)
H(5C1)-C(5C)-H(5C2)	109.5	O(6)#5-K(1)-Cu(1)#1	101.31(11)
N(2C)-C(5C)-H(5C3)	109.5	O(6)#1-K(1)-Cu(1)#1	29.79(7)
H(5C1)-C(5C)-H(5C3)	109.5	O(3)#1-K(1)-Cu(1)#1	30.11(6)
H(5C2)-C(5C)-H(5C3)	109.5	O(3)#5-K(1)-Cu(1)#1	93.64(10)
N(2C)-C(4C)-H(4C1)	109.5	O(2)-K(1)-Cu(1)#1	167.78(8)
N(2C)-C(4C)-H(4C2)	109.5	O(2)#2-K(1)-Cu(1)#1	101.26(11)
H(4C1)-C(4C)-H(4C2)	109.5	O(2W)-K(1)-Cu(1)#1	102.14(6)

Na(1)-K(1)-Cu(1)#1	126.39(5)	K(1)#1-K(1)-H(3W)	156.5
(1)#1-K(1)-Cu(1)#1	99.09(6)	Cu(1)#1-K(1)-H(3W)	85.0
O(6)#5-K(1)-Cu(1)#5	29.79(7)	Cu(1)#5-K(1)-H(3W)	104.0
O(6)#1-K(1)-Cu(1)#5	101.31(11)	H(5WA)-O(3WA)-H(6WB)	133.9
O(3)#1-K(1)-Cu(1)#5	93.64(10)	H(5WC)-O(3WC)-H(6WC)	110.1
O(3)#5-K(1)-Cu(1)#5	30.11(6)	H(5WC)-O(3WC)-H(5WB)	66.2
O(2)-K(1)-Cu(1)#5	101.26(11)	H(6WC)-O(3WC)-H(5WB)	106.6
O(2)#2-K(1)-Cu(1)#5	167.78(8)	H(5WC)-O(3WB)-H(6WC)	56.8
O(2W)-K(1)-Cu(1)#5	102.14(6)	H(5WC)-O(3WB)-H(5WB)	57.1
a(1)K(1)-Cu(1)#5	126.39(5)	H(6WC)-O(3WB)-H(5WB)	95.3
K(1)#1-K(1)-Cu(1)#5	99.09(6)	H(5WC)-O(3WB)-H(6WB)	164.3
Cu(1)#1-K(1)-Cu(1)#5	90.85(9)	H(6WC)-O(3WB)-H(6WB)	13
O(6)#5-K(1)-H(3W)	77.3	(5WB)-O(3WB)-H(6WB)	108.1
O(6)#1-K(1)-H(3W)	55.5		
O(3)#1-K(1)-H(3W)	113.2		
O(3)#5-K(1)-H(3W)	134.1		
O(2)-K(1)-H(3W)	90.4		
O(2)#2-K(1)-H(3W)	75.7		
O(2W)-K(1)-H(3W)	17.2		
Na(1)-K(1)-H(3W)	52.4		

Transformações de Simetria utilizadas para gerar os átomos equivalentes::

#1 -x+1,-y+1,-z+1 #2 -x+1,y,z #3 x,-y,-z+1
 #4 -x+1/2,y,-z+1/2 #5 x,-y+1,-z+1

Ângulos de torsão para o complexo 2c

O(6)-Cu(1)-N(2)-C(6)	34.2(8)
N(3)-Cu(1)-N(2)-C(6)	177.7(3)
O(3)-Cu(1)-N(2)-C(6)	1.5(3)
K(1)#1-Cu(1)-N(2)-C(6)	-10.0(3)
O(6)-Cu(1)-N(2)-C(1)	-149.1(6)
N(3)-Cu(1)-N(2)-C(1)	-5.6(4)
O(3)-Cu(1)-N(2)-C(1)	178.1(4)
K(1)#1-Cu(1)-N(2)-C(1)	166.7(3)
O(2W)-Na(1)-O(2)-C(7)	-172.6(4)
O(1W)-Na(1)-O(2)-C(7)	78.1(5)
O(1W)#2-Na(1)-O(2)-C(7)	-27.0(6)
O(2)#2-Na(1)-O(2)-C(7)	-79.9(4)
K(1)-Na(1)-O(2)-C(7)	-132.0(5)
O(2W)-Na(1)-O(2)-K(1)	-40.56(11)
O(1W)-Na(1)-O(2)-K(1)	-149.90(13)
O(1W)#2-Na(1)-O(2)-K(1)	105.1(3)
O(2)#2-Na(1)-O(2)-K(1)	52.12(13)
N(2)-Cu(1)-O(3)-C(7)	-1.7(3)

O(6)-Cu(1)-O(3)-C(7)	-175.5(3)
N(3)-Cu(1)-O(3)-C(7)	-161.4(7)
K(1)#1-Cu(1)-O(3)-C(7)	165.7(4)
N(2)-Cu(1)-O(3)-K(1)#1	-167.32(15)
O(6)-Cu(1)-O(3)-K(1)#1	18.87(13)
N(3)-Cu(1)-O(3)-K(1)#1	32.9(8)
N(2)-Cu(1)-N(3)-C(8)	-169.1(3)
O(6)-Cu(1)-N(3)-C(8)	4.1(3)
O(3)-Cu(1)-N(3)-C(8)	-10.1(9)
K(1)#1-Cu(1)-N(3)-C(8)	18.4(3)
N(2)-Cu(1)-N(3)-C(5)	10.5(4)
O(6)-Cu(1)-N(3)-C(5)	-176.3(4)
O(3)-Cu(1)-N(3)-C(5)	169.6(6)
K(1)#1-Cu(1)-N(3)-C(5)	-162.0(3)
N(2)-Cu(1)-O(6)-C(9)	142.0(6)
N(3)-Cu(1)-O(6)-C(9)	-2.9(3)
O(3)-Cu(1)-O(6)-C(9)	174.6(3)
K(1)#1-Cu(1)-O(6)-C(9)	-166.2(4)
N(2)-Cu(1)-O(6)-K(1)#1	-51.8(7)
N(3)-Cu(1)-O(6)-K(1)#1	163.33(15)
O(3)-Cu(1)-O(6)-K(1)#1	-19.21(14)
O(1W)-Na(1)-O(2W)-K(1)	124.27(12)
O(1W)#2-Na(1)-O(2W)-K(1)	-124.27(12)
O(2)#2-Na(1)-O(2W)-K(1)	-39.47(9)
O(2)-Na(1)-O(2W)-K(1)	39.47(9)
C(5)#3-N(1)-C(1)-C(2)	-1.1(6)
C(5)#3-N(1)-C(1)-N(2)	178.5(3)
C(6)-N(2)-C(1)-N(1)	89.8(4)
Cu(1)-N(2)-C(1)-N(1)	-86.8(4)
C(6)-N(2)-C(1)-C(2)	-90.6(5)
Cu(1)-N(2)-C(1)-C(2)	92.7(4)
C(8)-N(3)-C(5)-N(1)#3	-104.4(4)
Cu(1)-N(3)-C(5)-N(1)#3	76.0(4)
C(8)-N(3)-C(5)-C(4)	76.1(5)
Cu(1)-N(3)-C(5)-C(4)	-103.5(4)
C(1)-N(2)-C(6)-O(1)	1.7(6)
Cu(1)-N(2)-C(6)-O(1)	178.9(4)
C(1)-N(2)-C(6)-C(7)	-178.2(3)
Cu(1)-N(2)-C(6)-C(7)	-1.0(4)
Na(1)-O(2)-C(7)-O(3)	115.9(5)
K(1)-O(2)-C(7)-O(3)	-3.7(6)
Na(1)-O(2)-C(7)-C(6)	-64.1(6)
K(1)-O(2)-C(7)-C(6)	176.2(3)
Cu(1)-O(3)-C(7)-O(2)	-178.5(4)
K(1)#1-O(3)-C(7)-O(2)	-19.8(7)
Cu(1)-O(3)-C(7)-C(6)	1.5(5)

K(1)#1-O(3)-C(7)-C(6)	160.2(3)
O(1)-C(6)-C(7)-O(2)	-0.2(6)
N(2)-C(6)-C(7)-O(2)	179.7(4)
O(1)-C(6)-C(7)-O(3)	179.7(4)
N(2)-C(6)-C(7)-O(3)	-0.3(5)
C(5)-N(3)-C(8)-O(4)	-1.3(7)
Cu(1)-N(3)-C(8)-O(4)	178.4(4)
C(5)-N(3)-C(8)-C(9)	176.0(3)
Cu(1)-N(3)-C(8)-C(9)	-4.3(4)
Cu(1)-O(6)-C(9)-O(5)	179.7(4)
K(1)#1-O(6)-C(9)-O(5)	19.4(7)
Cu(1)-O(6)-C(9)-C(8)	1.3(5)
K(1)#1-O(6)-C(9)-C(8)	-158.9(3)
O(4)-C(8)-C(9)-O(5)	1.1(6)
N(3)-C(8)-C(9)-O(5)	-176.4(4)
O(4)-C(8)-C(9)-O(6)	179.6(4)
N(3)-C(8)-C(9)-O(6)	2.0(5)
N(1)#3-C(5)-C(4)-C(3)	-0.8(6)
N(3)-C(5)-C(4)-C(3)	178.6(4)
C(5)-C(4)-C(3)-C(2)#3	-0.2(7)
N(1)-C(1)-C(2)-C(3)#3	0.1(6)
N(2)-C(1)-C(2)-C(3)#3	-179.4(4)
C(7)-O(2)-K(1)-O(6)#5	-110.6(3)
Na(1)-O(2)-K(1)-O(6)#5	104.60(12)
C(7)-O(2)-K(1)-O(6)#1	150.2(3)
Na(1)-O(2)-K(1)-O(6)#1	5.4(2)
C(7)-O(2)-K(1)-O(3)#1	32.8(4)
Na(1)-O(2)-K(1)-O(3)#1	-112.00(18)
C(7)-O(2)-K(1)-O(3)#5	-53.1(3)
Na(1)-O(2)-K(1)-O(3)#5	162.08(10)
C(7)-O(2)-K(1)-O(2)#2	97.9(3)
Na(1)-O(2)-K(1)-O(2)#2	-46.86(12)
C(7)-O(2)-K(1)-O(2W)	177.0(4)
Na(1)-O(2)-K(1)-O(2W)	32.22(9)
C(7)-O(2)-K(1)-Na(1)	144.8(4)
C(7)-O(2)-K(1)-K(1)#1	14.1(3)
Na(1)-O(2)-K(1)-K(1)#1	-130.72(11)
C(7)-O(2)-K(1)-Cu(1)#1	104.3(4)
Na(1)-O(2)-K(1)-Cu(1)#1	-40.5(4)
C(7)-O(2)-K(1)-Cu(1)#5	-83.4(3)
Na(1)-O(2)-K(1)-Cu(1)#5	131.76(9)
Na(1)-O(2W)-K(1)-O(6)#5	-128.54(9)
Na(1)-O(2W)-K(1)-O(6)#1	128.54(9)
Na(1)-O(2W)-K(1)-O(3)#1	121.23(12)
Na(1)-O(2W)-K(1)-O(3)#5	-121.23(12)
Na(1)-O(2W)-K(1)-O(2)	-34.84(9)

Na(1)-O(2W)-K(1)-O(2)#2	34.84(9)
Na(1)-O(2W)-K(1)-K(1)#1	0.0
Na(1)-O(2W)-K(1)-Cu(1)#1	133.23(5)
Na(1)-O(2W)-K(1)-Cu(1)#5	-133.23(5)
O(2W)-Na(1)-K(1)-O(6)#5	49.14(8)
O(1W)-Na(1)-K(1)-O(6)#5	-38.66(18)
O(1W)#2-Na(1)-K(1)-O(6)#5	136.94(17)
O(2)#2-Na(1)-K(1)-O(6)#5	176.72(13)
O(2)-Na(1)-K(1)-O(6)#5	-78.44(14)
O(2W)-Na(1)-K(1)-O(6)#1	-49.14(8)
O(1W)-Na(1)-K(1)-O(6)#1	-136.94(17)
O(1W)#2-Na(1)-K(1)-O(6)#1	38.66(18)
O(2)#2-Na(1)-K(1)-O(6)#1	78.44(14)
O(2)-Na(1)-K(1)-O(6)#1	-176.72(13)
O(2W)-Na(1)-K(1)-O(3)#1	-100.17(12)
O(1W)-Na(1)-K(1)-O(3)#1	172.03(17)
O(1W)#2-Na(1)-K(1)-O(3)#1	-12.4(2)
O(2)#2-Na(1)-K(1)-O(3)#1	27.41(17)
O(2)-Na(1)-K(1)-O(3)#1	132.25(16)
O(2W)-Na(1)-K(1)-O(3)#5	100.17(12)
O(1W)-Na(1)-K(1)-O(3)#5	12.4(2)
O(1W)#2-Na(1)-K(1)-O(3)#5	-172.03(17)
O(2)#2-Na(1)-K(1)-O(3)#5	-132.25(16)
O(2)-Na(1)-K(1)-O(3)#5	-27.41(17)
O(2W)-Na(1)-K(1)-O(2)	127.58(11)
O(1W)-Na(1)-K(1)-O(2)	39.79(17)
O(1W)#2-Na(1)-K(1)-O(2)	-144.6(2)
O(2)#2-Na(1)-K(1)-O(2)	-104.8(2)
O(2W)-Na(1)-K(1)-O(2)#2	-127.58(11)
O(1W)-Na(1)-K(1)-O(2)#2	144.6(2)
O(1W)#2-Na(1)-K(1)-O(2)#2	-39.79(17)
O(2)-Na(1)-K(1)-O(2)#2	104.8(2)
O(1W)-Na(1)-K(1)-O(2W)	-87.80(16)
O(1W)#2-Na(1)-K(1)-O(2W)	87.80(16)
O(2)#2-Na(1)-K(1)-O(2W)	127.58(11)
O(2)-Na(1)-K(1)-O(2W)	-127.58(11)
O(2W)-Na(1)-K(1)-K(1)#1	180.0
O(1W)-Na(1)-K(1)-K(1)#1	92.20(16)
O(1W)#2-Na(1)-K(1)-K(1)#1	-92.20(16)
O(2)#2-Na(1)-K(1)-K(1)#1	-52.42(11)
O(2)-Na(1)-K(1)-K(1)#1	52.42(11)
O(2W)-Na(1)-K(1)-Cu(1)#1	-62.24(5)
O(1W)-Na(1)-K(1)-Cu(1)#1	-150.04(15)
O(1W)#2-Na(1)-K(1)-Cu(1)#1	25.56(19)
O(2)#2-Na(1)-K(1)-Cu(1)#1	65.34(13)
O(2)-Na(1)-K(1)-Cu(1)#1	170.17(11)

O(2W)-Na(1)-K(1)-Cu(1)#5	62.24(5)
O(1W)-Na(1)-K(1)-Cu(1)#5	-25.56(19)
O(1W)#2-Na(1)-K(1)-Cu(1)#5	150.04(15)
O(2)#2-Na(1)-K(1)-Cu(1)#5	-170.17(11)
O(2)-Na(1)-K(1)-Cu(1)#5	-65.34(13)

Transformações de Simetria utilizadas para gerar os átomos equivalentes:

#1 $-x+1, -y+1, -z+1$ #2 $-x+1, y, z$ #3 $x, -y, -z+1$
#4 $-x+1/2, y, -z+1/2$ #5 $x, -y+1, -z+1$