

Alessandra Greatti

**NOVOS COMPLEXOS BINUCLEARES DE NÍQUEL
COMO MODELOS PARA O SÍTIO ATIVO DAS UREASES**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química,
Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Marcos Aires de Brito

Florianópolis

Universidade Federal de Santa Catarina

2000

**NOVOS COMPLEXOS BINUCLEARES DE NÍQUEL COMO
MODELOS PARA O SÍTIO ATIVO DAS UREASES**

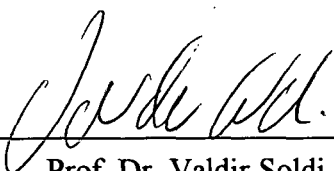
Alessandra Greatti

Dissertação julgada e aprovada pelo orientador e membros da banca, em sua forma final, para a obtenção do grau de Mestre em Química.



Prof. Dr. Marcos Aires de Brito

Orientador



Prof. Dr. Valdir Soldi

Coordenador do Curso

Banca Examinadora:




Prof. Dr. Marcos Aires de Brito

UFSC



Prof. Dr.ª Sueli Maria Drechsel

UFPR



Prof. Dr.ª Marina Uieara

UFSC



Prof. Dr. Nito Angelo Debacher

UFSC

Florianópolis, 11 de fevereiro de 2000

*Aos meus pais Valdir e Joana,
aos meus irmãos Ligia e Maycon
que mesmo distantes, mostram-se presentes.*

AGRADECIMENTOS

- ✓ À Deus , pela constante presença.
- ✓ Ao Prof. Dr. Marcos Aires de Brito, pela orientação segura, entusiasmo, compreensão e sábios ensinamentos.
- ✓ Aos professores Dra. Florângela Maionchi e Dr. Noboru Hioka, por revelarem-me as faces do mundo científico.
- ✓ Ao Prof. Dr. Augusto Suzin Cecatto pela amizade, colaboração e sugestões.
- ✓ Aos professores que colaboraram para meu crescimento profissional.
- ✓ Aos amigos do laboratório – Adailton, Ademir, Adolfo, Annelise, Christiane, Fabrícia, Gustavo, Leonardo, Liane, Marcia, Marciela, Mauricio, Patrícia, Ricardo, René, Rosemary, Stela e Suzana pela amizade, colaborações e bons momentos proporcionados neste período.
- ✓ Ao Adailton João Bortoluzzi pelo empenho e dedicação na resolução das estruturas cristalinas.
- ✓ A todos os colegas pós-graduandos do Departamento de Química pelo coleguismo.
- ✓ Aos funcionários da Central de Análises, Secretaria de Pós-Graduação em Química e Biblioteca Setorial pelos serviços prestados.
- ✓ A CAPES e demais órgãos de fomento por viabilizarem a execução deste trabalho.
- ✓ A todos que estiveram presentes neste período de convívio.

“... E nunca considerem seu estudo como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável de aprender sobre a influência libertadora da beleza no domínio do espírito, para o seu prazer pessoal e para o proveito da comunidade à qual pertencerá o seu trabalho futuro.”

Albert Einstein

SUMÁRIO

Capítulo 1 – INTRODUÇÃO	01
1.1 - A QUÍMICA BIOINORGÂNICA DO NÍQUEL	01
1.2 - UREASE	02
Capítulo 2 – OBJETIVO	09
Capítulo 3 – PARTE EXPERIMENTAL	10
3.1 - MATERIAIS, MÉTODOS E INSTRUMENTAÇÃO	10
3.1.1 – Materiais	10
3.1.2 - Métodos e Instrumentação	10
Análise Elementar	10
Conduvimetria	10
Espectroscopia de Infravermelho	11
Espectroscopia Eletrônica	11
Eletroquímica	11
Difração de raios X	12
3.2 - SÍNTESES E CARACTERIZAÇÕES DOS LIGANTES	12
3.2.1 - Síntese do ligante 2,6-bis[(2-hidroxibenzil)(2-piridilmetil) aminometil]-4-metilfenol = H ₃ BBPMP	12
3.2.1.1 - Caracterização do ligante H ₃ BBPMP	14

Infravermelho	14
3.2.2 - Síntese do ligante 2,6-bis[(2-hidroxifenil)(2-piridilmetil)aminometil]-4-metilfenol= H ₃ BPPMP	15
3.2.2.1 - Caracterização do ligante H ₃ BPPMP	16
Infravermelho	16
3.3 - SÍNTESES E CARACTERIZAÇÕES INICIAIS DOS COMPLEXOS	17
3.3.1 - Síntese do complexo perclorato de (2,6-bis[(2-hidroxibenzil)(2-piridilmetil)aminometil]-4-metilfenolato)tetraaquo diníquel (II).	
[Ni ₂ ^{II} (BBPMP)(H ₂ O) ₄]ClO ₄ = Complexo (1)	17
3.3.1.1 - Análises iniciais do complexo (1) – amostra cristalina	18
Infravermelho	18
Análise elementar de CHN	19
Condutividade Molar	19
3.3.2 - Síntese do complexo [perclorato de (2,6 bis[(2-hidroxibenzil)(2-piridilmetil)aminometil]-4-metilfenolato)triaquo uréia diníquel(II), perclorato de (2,6 bis [(2-hidroxibenzil)(2-piridilmetil)aminometil]-4-metilfenolato)tetraaquo diníquel (II)] = [{[Ni ₂ ^{II} (BBPMP)(H ₂ O) ₃ ((NH ₂) ₂ CO)] [ClO ₄] } { [Ni ₂ ^{II} (BBPMP)(H ₂ O) ₄] [ClO ₄] }] = Complexo (2)	19
3.3.2.1 – Análises iniciais do complexo (2) – amostra cristalina	20
Infravermelho	20
Análise elementar de CHN	21
Condutividade Molar	21

3.3.3 - Síntese do complexo perclorato de (2,6-bis[(2-hidroxibenzil)(2-piridilmetil)-aminometil]-4-metilfenolato)diacetato diaquo níquel (II).	
$[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{H}_2\text{BBPMP})(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4 = \text{complexo (3)}$	21
3.3.3.1 – Análises iniciais do complexo (3) – amostra cristalina	22
Infravermelho	22
Análise elementar de CHN	23
Condutividade Molar	23
3.3.4 - Síntese do complexo acetato de (2,6-bis[(2-hidroxifenil)(2-piridilmetil)-aminometil]-4-metilfenolato) tetraaquo níquel (II).	
$[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BPPMP})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{OAc} = \text{Complexo (4)}$	23
3.3.4.1 – Análises iniciais do complexo (4) – amostra cristalina	24
Infravermelho	24
Análise elementar de CHN	25
Condutividade Molar	25
Capítulo 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
4.1 - SÍNTESES E CARACTERIZAÇÕES DOS LIGANTES	26
4.2 - SÍNTESES E CARACTERIZAÇÕES DOS COMPLEXOS BINUCLEARES	
DE NÍQUEL	26
4.2.1 – Sínteses	26
4.2.2 - Espectroscopia de infravermelho	28
4.2.3 - Análise Elementar	29
4.2.4 – Condutivimetria	29
4.2.5 - Estrutura cristalina	30

4.2.5.1 - Estrutura cristalina do complexo	
$\{[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BBPMP})(\text{H}_2\text{O})_4][\text{ClO}_4]\}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{DMF} = \text{Complexo (1)}$	31
4.2.5.2- Estrutura cristalina do complexo	
$\{[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BBPMP})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_2)_2\text{CO}][\text{ClO}_4]\}$	
$\{[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BBPMP})(\text{H}_2\text{O})_4][\text{ClO}_4]\} = \text{Complexo (2)}$	35
4.2.5.3 - Estrutura cristalina do complexo	
$[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{H}_2\text{BBPMP})(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4 \cdot 1\text{DMF} = \text{Complexo (3)}$	39
4.2.5.4 - Estrutura cristalina do complexo	
$[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BPPMP})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{OAc} \cdot 1\text{DMF} \cdot 0,75\text{H}_2\text{O} = \text{Complexo (4)}$	43
4.2.6 – Eletroquímica	47
4.2.7 - Espectroscopia eletrônica	50
Capítulo 5 – CONCLUSÕES	55
Capítulo 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57

APÊNDICES

Apêndice 1 - Tabelas Cristalográficas suplementares do complexo	
$[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BBPMP})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{ClO}_4$	63
Apêndice 2 - Tabelas Cristalográficas suplementares do complexo	
$[\{\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BBPMP})(\text{H}_2\text{O})_3((\text{NH}_2)_2\text{CO})\}][\text{ClO}_4] \{[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BBPMP})(\text{H}_2\text{O})_4][\text{ClO}_4]\}$	77
Apêndice 3 - Tabelas Cristalográficas suplementares do complexo	
$\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{H}_2\text{BBPMP})(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4$	90
Apêndice 4 - Tabelas Cristalográficas suplementares do complexo	
$[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BPPMP})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{OAc}$	98

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 01 - Representação esquemática da estrutura do sítio ativo da urease da bactéria <i>Klebsiella aerogenes</i> .	05
FIGURA 02 - Mecanismo proposto para o sítio catalítico da urease.	06
FIGURA 03 - Espectro de infravermelho do ligante H ₃ BBPMP.	14
FIGURA 04 - Espectro de infravermelho do ligante H ₃ BPPMP.	16
FIGURA 05 - Espectro de infravermelho do complexo (1).	18
FIGURA 06 - Espectro de infravermelho do complexo (2).	20
FIGURA 07 - Espectro de infravermelho do complexo (3).	22
FIGURA 08 - Espectro de infravermelho do complexo (4).	24
FIGURA 09 - ZORTEP do cátion [Ni ₂ ^{II} (BBPMP)(H ₂ O) ₄] ⁺ .	31
FIGURA 10 - ZORTEP do complexo {[Ni ₂ ^{II} (BBPMP)(H ₂ O) ₃ ((NH ₂) ₂ CO)][ClO ₄]} {[Ni ₂ ^{II} (BBPMP)(H ₂ O) ₄][ClO ₄]}	36
FIGURA 11 - ZORTEP do cátion [Ni ₂ ^{II} (H ₂ BBPMP)(OAc) ₂ (H ₂ O) ₂] ⁺ .	39
FIGURA 12 - ZORTEP do cátion [Ni ₂ ^{II} (BPPMP)(H ₂ O) ₄] ⁺ .	43
FIGURA 13 - Voltamograma cíclico do ligante H ₃ BBPMP.	48
FIGURA 14 - Voltamogramas cíclicos do complexo (1).	48
FIGURA 15 - Voltamogramas cíclicos do complexo (2).	49
FIGURA 16 - Voltamogramas cíclicos do complexo (3).	49
FIGURA 17 - Espectro eletrônico do complexo (1).	51
FIGURA 18 - Espectro eletrônico do complexo (2).	52
FIGURA 19 - Espectro eletrônico do complexo (3).	52
FIGURA 20 - Espectro eletrônico do complexo (4).	53

LISTA DE TABELAS

TABELA 01- Fórmula molecular para os complexos (1), (2), (3) e (4).	29
TABELA 02 - Valores de condutividade molar obtidos para os complexos (1), (2), (3) e (4).	30
TABELA 03 - Parâmetros cristalográficos do complexo (1).	33
TABELA 04 - Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações para o complexo (1).	34
TABELA 05 - Parâmetros cristalográficos do complexo (2).	37
TABELA 06 - Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações para o complexo (2).	38
TABELA 07 - Parâmetros cristalográficos do complexo (3).	41
TABELA 08 - Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações para o complexo (3).	42
TABELA 09 - Parâmetros cristalográficos do complexo (4).	45
TABELA 10 - Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações para o complexo (4).	46
TABELA 11 - Dados de espectroscopia eletrônica dos complexos (1), (2), (3) e (4) e da Urease.	50
TABELA 12 – Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros isotrópicos equivalentes ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para o complexo $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BBPMP})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{ClO}_4$.	63
TABELA 13 - Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações para o complexo $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BBPMP})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{ClO}_4$.	66

TABELA 14 – Parâmetros anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para o complexo $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BBPMP})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{ClO}_4$.	70
TABELA 15 – Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros isotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) dos átomos de hidrogênio no complexo $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BBPMP})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{ClO}_4$.	73
TABELA 16 - Ligações de hidrogênio [\AA e $^\circ$] no complexo $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BBPMP})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{ClO}_4$.	76
TABELA 17 – Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para o complexo $\{[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BBPMP})(\text{H}_2\text{O})_3((\text{NH}_2)_2\text{CO})][\text{ClO}_4]\} \{[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BBPMP})(\text{H}_2\text{O})_4][\text{ClO}_4]\}$.	77
TABELA 18 - Comprimentos (\AA) e ângulos ($^\circ$) de ligações para o complexo $\{[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BBPMP})(\text{H}_2\text{O})_3((\text{NH}_2)_2\text{CO})][\text{ClO}_4]\} \{[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BBPMP})(\text{H}_2\text{O})_4][\text{ClO}_4]\}$.	79
TABELA 19 – Parâmetros anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para o complexo $\{[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BBPMP})(\text{H}_2\text{O})_3((\text{NH}_2)_2\text{CO})][\text{ClO}_4]\} \{[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BBPMP})(\text{H}_2\text{O})_4][\text{ClO}_4]\}$.	84
TABELA 20 – Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros isotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) dos átomos de hidrogênio no complexo $\{[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BBPMP})(\text{H}_2\text{O})_3((\text{NH}_2)_2\text{CO})][\text{ClO}_4]\} \{[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BBPMP})(\text{H}_2\text{O})_4][\text{ClO}_4]\}$.	86
TABELA 21 - Ligações de hidrogênio [\AA e $^\circ$] no Complexo $\{[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BBPMP})(\text{H}_2\text{O})_3((\text{NH}_2)_2\text{CO})][\text{ClO}_4]\} \{[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BBPMP})(\text{H}_2\text{O})_4][\text{ClO}_4]\}$.	88
TABELA 22 – Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para o complexo $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{H}_2\text{BBPMP})(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4$.	90

TABELA 23 - Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações para o complexo $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{H}_2\text{BBPMP})(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4$.	91
TABELA 24 – Parâmetros anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para o complexo $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{H}_2\text{BBPMP})(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4$.	94
TABELA 25 – Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros isotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) dos átomos de hidrogênio no complexo $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{H}_2\text{BBPMP})(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4$.	96
TABELA 26 - Ligações de hidrogênio [Å e $^\circ$] no complexo $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{H}_2\text{BBPMP})(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4$.	97
TABELA 27 – Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros isotrópicos equivalentes ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para o complexo $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BPPMP})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{OAc}$.	98
TABELA 28 - Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações para o complexo $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BPPMP})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{OAc}$.	99
TABELA 29 – Parâmetros anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para o complexo $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BPPMP})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{OAc}$.	101
TABELA 30 – Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros isotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) dos átomos de hidrogênio no complexo $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BPPMP})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{OAc}$.	103
TABELA 31 - Ligações de hidrogênio [Å e $^\circ$] no complexo $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BPPMP})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{OAc}$.	104

ABREVIATURAS

bimp - 2,6-bis[[bis((1-metil-2-imidazol)metil)aminometil]4-metilfenolato

DMF - dimetilformamida

$E_{1/2}$ - potencial de meia onda

Et₃N - trietilamina

EtOH - etanol

EXAFS - estrutura fina de absorção de raios X estendida

F_c⁺/F_c - par redox, ferrocínio/ferroceno

H₃BBPMP - 2,6-bis[(2-hidroxibenzil)(2-piridilmetil)aminometil]4-metilfenol

H₃BPPMP - 2,6-bis[(2-hidroxifenil)(2-piridilmetil)aminometil]4-metilfenol

HBPA - (2-hidroxibenzil)(2-piridilmetil)amina

HPPA - (2-hidrofetil)(2-piridilmetil)amina

J - constante de acoplamento antiferromagnético (cm⁻¹)

Jack bean - espécie de feijão japonês

Me₄-Htpdp - *N, N, N', N'*- tetrakis {(6-metil-2-piridil)metil}-1,3-diaminopropano- 2-ol

MeOH - metanol

ppepOH - 1-[bis(2-piridilmetil)amino]-3-[2-(2 piridil)etoxi]-2-hidroxiopropano

TBAPF₆ - hexafluorofosfato de tetrabutilamônio

THF - tetrahidrofurano

tmen - *N, N, N', N'*- tetrametiletilenodiamina

UV-Vis - região do ultravioleta visível

ZORTEP - programa utilizado para resolução de elipsóides envolvendo parâmetros anisotrópicos de temperatura

\approx - aproximadamente

ϵ - coeficiente de absorvidade molar ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$)

δ - deformação angular, refere-se ao infravermelho

ν - estiramento, refere-se ao infravermelho

$<$ - menor que

kDa – quilo Dalton ($1 \text{ Da} = 1,66 \times 10^{-24} \text{ g}$)

Λ_M – condutividade molar ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)

$\lambda_{\text{máx}}$ – comprimento de onda, no máximo de absorção (nm)

Å - angstroms ($1 \text{ Å} = 10^{-8} \text{ cm}$)

RESUMO

O trabalho de modelagem molecular, em seu aspecto experimental, tem contribuído para o desenvolvimento e a inter-relação em várias áreas na ciência. O enfoque bioinorgânico representa um esforço multidisciplinar no sentido de contribuição da química para a bioquímica. Desse modo, químicos bioinorgânicos interessados na solução de problemas da enzimologia, têm prestado significativas contribuições para o entendimento do sítio ativo de metaloenzimas.

Este trabalho demonstra a nossa contribuição para a síntese e caracterização de complexos binucleares de níquel, modelos para ureases.

Foram sintetizados quatro novos complexos: (1) $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BBPMP})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{ClO}_4$; (2) $[\{\{\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BBPMP})(\text{H}_2\text{O})_3((\text{NH}_2)_2\text{CO})\}[\text{ClO}_4]\}\{\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BBPMP})(\text{H}_2\text{O})_4[\text{ClO}_4]\}]$; (3) $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{H}_2\text{BBPMP})(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4$ e (4) $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BPPMP})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{OAc}$ e analisadas as suas propriedades eletrônicas, vibracionais e eletroquímicas. Todos os complexos forneceram cristais adequados para a resolução da estrutura cristalina por difração de raios X. Dados cristalográficos: (1) triclinico, grupo espacial $P\bar{1}$, $a = 15,503(3)$ Å, $b = 17,227(6)$ Å, $c = 18,288(3)$ Å, $\alpha = 83,72(2)^\circ$, $\beta = 81,340(10)^\circ$, $\gamma = 79,13(2)^\circ$, $Z = 2$, $R = 0,0586$; (2) monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$, $a = 17,732(3)$ Å, $b = 22,379(4)$ Å, $c = 24,128(5)$ Å, $\beta = 98,88(3)^\circ$, $Z = 4$, $R = 0,0702$; (3) monoclinico, grupo espacial $P2_1/n$, $a = 11,723(2)$ Å, $b = 19,571(4)$ Å, $c = 22,065(5)$ Å, $\beta = 102,74(3)^\circ$, $Z = 4$, $R = 0,0639$; (4) triclinico, grupo espacial $P\bar{1}$, $a = 12,170(2)$ Å, $b = 12,934(3)$ Å, $c = 14,112(3)$ Å, $\alpha = 66,46(3)^\circ$, $\beta = 85,71(3)^\circ$, $\gamma = 79,46(3)^\circ$, $Z = 2$, $R = 0,0380$. Dos quatro complexos caracterizados o complexo (2) representa um novo complexo binuclear de níquel, modelo para o sítio catalítico das ureases.

ABSTRACT

In order to establish ideas about enzymes mechanisms, bioinorganic scientists have been working hard to obtain synthetic analogues, capable of closely approach the properties of the natural biomolecules. From a complete characterization of the model compounds and comparing their properties with the same ones in the enzymes, chemists should be able to have more precise ideas about the active site structure of the proteins.

We present here our contribution for the synthesis and characterization of binuclear nickel (II) complexes models for ureases.

Four new complexes were synthesized: (1) $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BBPMP})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{ClO}_4$; (2) $[\{\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BBPMP})(\text{H}_2\text{O})_3((\text{NH}_2)_2\text{CO})\}[\text{ClO}_4] \{\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BBPMP})(\text{H}_2\text{O})_4\}[\text{ClO}_4]\}]$; (3) $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{H}_2\text{BBPMP})(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4$ e (4) $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BPPMP})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{OAc}$. Their electronic, vibrational and electrochemistry properties were compared with the same properties of ureases and it turns out that complex (2) represents a new model compound to the active site of ureases. Crystal data: (1) triclinic, space group $P\bar{1}$, $a = 15,503(3) \text{ \AA}$, $b = 17,227(6) \text{ \AA}$, $c = 18,288(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 83,72(2)^\circ$, $\beta = 81,340(10)^\circ$, $\gamma = 79,13(2)^\circ$, $Z = 2$, $R = 0,0586$; (2) monoclinic, space group $P2_1/c$, $a = 17,732(3) \text{ \AA}$, $b = 22,379(4) \text{ \AA}$, $c = 24,128(5) \text{ \AA}$, $\beta = 98,88(3)^\circ$, $Z = 4$, $R = 0,0702$; (3) monoclinic, space group $P2_1/n$, $a = 11,723(2) \text{ \AA}$, $b = 19,571(4) \text{ \AA}$, $c = 22,065(5) \text{ \AA}$, $\beta = 102,74(3)^\circ$, $Z = 4$, $R = 0,0639$; (4) triclinic, space group $P\bar{1}$, $a = 12,170(2) \text{ \AA}$, $b = 12,934(3) \text{ \AA}$, $c = 14,112(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 66,46(3)^\circ$, $\beta = 85,71(3)^\circ$, $\gamma = 79,46(3)^\circ$, $Z = 2$, $R = 0,0380$.

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - A QUÍMICA BIOINORGÂNICA DO NÍQUEL

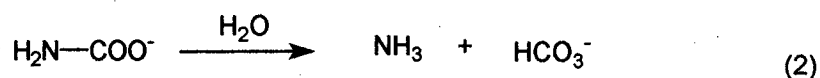
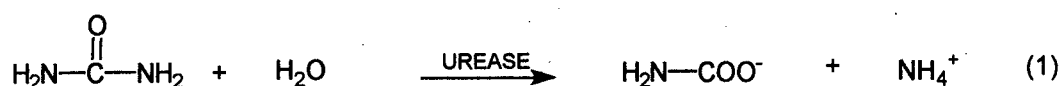
O níquel é um elemento da primeira série de transição, de número atômico 28, que pode ser encontrado em vários estados de oxidação em seus compostos (-1, 0, +1, +2, +3, +4) sendo que o mais estável é o estado +2. Dentre os estados de oxidação mais comuns do níquel, somente Ni^{I} , Ni^{II} e Ni^{III} estão envolvidos em sistemas biológicos, os quais encontram-se coordenados a grupos S-, N-, O- doadores.¹

O reconhecimento da participação do níquel em processos bioquímicos é relativamente recente. Atualmente esse metal é considerado um elemento traço essencial para bactérias, plantas, animais e humanos. Enquanto que sua função na bioquímica animal ainda não está bem definida, em bactérias foram encontradas quatro enzimas dependentes de níquel,¹ conforme descritas a seguir, entre elas uma enzima denominada urease.

A descoberta da presença de níquel na urease, envolvida na hidrólise da uréia, forneceu a primeira demonstração da atividade de níquel a nível molecular.² Dentre as enzimas que contém níquel estão também a hidrogenase³ (responsável por catalisar a oxidação reversível de dois elétrons do hidrogênio molecular); monóxido carbono desidrogenase ou acetil-coenzima A sintase,⁴ que catalisa duas reações *in vivo*: a oxidação reversível de monóxido de carbono a dióxido de carbono e a formação também reversível de Acetil-CoA a partir de CO, CH_3^+ e coenzima A, e por fim a metil-S-coenzima-M metilredutase, que catalisa a etapa final da biosíntese de metano pela bactéria metanogênica. Esta enzima requer um grupo prostético contendo níquel, conhecido como fator F_{430} .⁵

1.2 - UREASE

A Urease (Uréia amidohidrolase; E.C.3.5.1.5) é uma metaloenzima que contém íons Ni^{II} no sítio catalítico e está envolvida na hidrólise da uréia a amônio e carbamato; este último como um produto intermediário se decompõe espontaneamente gerando bicarbonato e amônia, como representado nas equações (1) e (2) respectivamente:¹



Este mecanismo contrasta com a decomposição da uréia em meio aquoso, que procede via uma reação de eliminação produzindo ácido ciânico e amônia.⁶

A hidrólise da uréia catalisada pela enzima ocorre em uma velocidade cerca de 10^{14} vezes mais rápida em relação à degradação espontânea da amida a pH 7 e 38 °C.^{6,7} Esta enzima é produzida por uma grande variedade de bactérias, plantas, fungos e alguns invertebrados. A fonte mais comum da enzima em plantas é o feijão japonês, jack bean (*Canavalia ensiformis*).

A urease do jack bean é o exemplo mais estudado, sendo importante historicamente por ser a primeira enzima a ser isolada na forma cristalina por Sumner em 1926,⁸ e aproximadamente 50 anos depois a enzima foi identificada como uma metaloenzima de níquel, através de análises cuidadosas do espectro visível de amostras concentradas de ureases na região de 320-1150 nm.² Todas as ureases conhecidas contém dois íons Ni^{II} por molécula de proteína, os quais mostram-se intimamente envolvidos no processo de hidrólise. A enzima do jack bean consiste de seis

subunidades equivalentes com peso molecular ≈ 96.600 Da por subunidade.^{6,9} A partir de 1975 estudos constataram a presença de íons níquel no sítio catalítico de outras enzimas como por exemplo na hidrogenase que teve sua estrutura resolvida recentemente.^{3,10}

A principal função da urease é permitir que o organismo utilize uréia como fonte de nitrogênio para a síntese de proteínas, em plantas a urease provavelmente também participa do transporte sistêmico de nitrogênio. Entretanto, a aplicação de uréia como fertilizante do solo resulta, pela ação da urease de bactérias, em uma hidrólise rápida e a conseqüente volatilização e perda de nitrogênio o que provoca toxicidade às plantas pela amônia liberada na reação. Para minimizar esse efeito têm sido utilizados inibidores da atividade da enzima, combinados ao fertilizante.¹⁰ Na medicina, ureases de bactérias estão também relacionadas à ocorrência de infecções que resultam em “pedras urinárias” (provocam cerca de 15 a 20% dessas “pedras”), incrustações em cateter e pielonefrites. *Helicobacter pylory*, envolvida com urease, tem sido associada com ulcerações pépticas e possivelmente está relacionada com cânceres de estômago. Embora alguns inibidores (como o ácido acetohidroxâmico) da urease ter sido utilizados no tratamento, mais da metade dos pacientes adquirem problemas de saúde devido aos efeitos colaterais dessa medicação, como por exemplo a inibição da síntese do DNA, sendo teratogênico quando utilizados em doses elevadas.^{10,11}

Nas últimas décadas vários estudos espectroscópicos e estruturais têm sido realizados a fim de elucidar as propriedades e a natureza do sítio ativo das ureases.

Estudos de espectroscopia de absorção eletrônica realizados com a urease do jack bean mostram que o espectro eletrônico desta enzima caracteriza-se por fracas bandas de absorção na região do visível e infravermelho próximo com $\lambda_{\text{máx}} = 1060$ nm

($\epsilon = 10 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), 910 nm ($\epsilon = 14 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), 745 nm ($\epsilon = 46 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) e 407 nm (ombro). Essas bandas são atribuídas a transições d-d relacionadas com íons Ni^{II} em coordenações octaédricas ou pentacoordenadas. Esses dados são compatíveis com Ni coordenado por grupos N,O doadores.¹

Reforçando a análise de espectroscopia de absorção eletrônica, estudos de EXAFS têm definido uma esfera de coordenação composta de um total de 5-6 átomos de N,O com uma média de comprimentos de ligação Ni-(N,O) de 2,05 Å.^{12,13}

O comportamento magnético da urease tem fornecido resultados conflitantes. Medidas de susceptibilidade magnética da jack bean urease relata a existência de um fraco acoplamento antiferromagnético entre os centros de Ni^{II} com $J = -6.3 \text{ cm}^{-1}$.¹⁴ Por outro lado, a presença de uma mistura de acoplamentos antiferromagnético e ferromagnético foi sugerido com base em estudos de dicroísmo circular magnético com variação da temperatura.¹⁵ Contrastando estes resultados Day et al sugerem a ausência de interação magnética no centro ativo da urease da bactéria *Klebsiella aerogenes*.¹⁶ No entanto, estudos da enzima complexada com 2-mercaptoetanol, um forte inibidor competitivo, sugere a formação de espécies binucleares com ponte tiolato, suportando a idéia de proximidade entre os centros de níquel.¹⁷

Recentemente, Karplus e colaboradores¹⁸ publicaram a estrutura tridimensional da urease da bactéria *Klebsiella aerogenes* com resolução de 2,2 Å. Este resultado fornece o maior avanço no entendimento da química de coordenação e na disposição dos íons metálicos na urease. A estrutura cristalina da enzima apresenta um sítio catalítico, trímico ($\alpha\beta\gamma$)₃ associado, em um arranjo triangular: α (60,3 kDa – Ure C), β (11,7 kDa – Ure B), γ (11,1 kDa – Ure A). Os dados demonstram uma distância de 3,5 Å, entre os centros de $\text{Ni}_a^{\text{II}} - \text{Ni}_b^{\text{II}}$.

O centro de Ni_a^{II} está coordenado a três ligantes (dois átomos de nitrogênio de resíduos histidínicos e um átomo de oxigênio de um grupo μ -carbamato ligado a lisina modificada) e uma quarta posição ocupada provavelmente por uma molécula de água, fracamente ligada, o que confere uma simetria pseudo-tetraédrica a esse sítio, que possivelmente é utilizado pela enzima para a coordenação com o substrato (uréia) durante a hidrólise. O outro centro, Ni_b^{II} apresenta simetria aproximada de bipirâmide trigonal, envolvendo os seguintes átomos doadores: um átomo de oxigênio (do grupo μ -carbamato), dois resíduos de histidinas, um carboxilato monodentado (do aspartato) e uma molécula de água que, através de desprotonação adequada funciona como precursora de hidróxido para a subsequente catálise intramolecular da uréia.¹⁹ A figura 01 representa a estrutura do sítio ativo da urease da bactéria *Klebsiella aerogenes*:

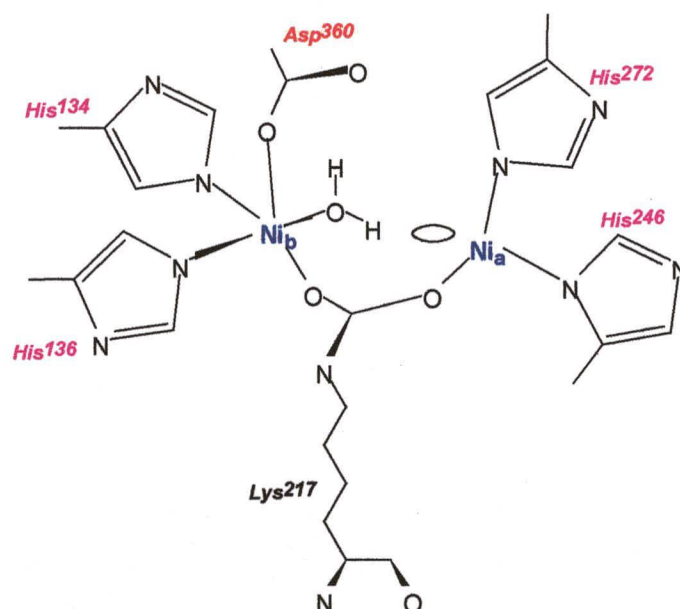


FIGURA 01 - Representação esquemática da estrutura do sítio ativo da urease da bactéria *Klebsiella aerogenes*.¹⁸

De acordo com a proposta, os íons níquel estão envolvidos na hidrólise da uréia de maneira específica além do que, destacam-se várias características da geometria molecular do sítio ativo que são essenciais para que a função da enzima seja compreendida. Essas características incluem a presença de uma posição livre em um centro metálico, no qual possa ocorrer a ligação e polarização do substrato (uréia) para que este seja em seguida atacado pelo nucleófilo, isto é, pelo íon hidróxido que se encontra coordenado ao segundo centro de níquel.

A presença de hidróxido via remoção de um próton da água coordenada, deve ocorrer pela assistência de um dos átomos do grupo Asp³⁶⁰ ou por um provável resíduo histidínico básico não coordenado, localizado próximo ao centro bimetálico. Essa idéia ressalva a importância de grupos funcionais na vizinhança da proteína matriz para a catálise da metaloenzima.¹⁹

A ocorrência de íons Ni^{II} no sítio ativo da urease tem provocado considerável interesse em química para a síntese de complexos binucleares de níquel modelos para as ureases. Modelar este sítio ativo requer a reunião de uma variedade de grupos funcionais em um arranjo geométrico específico, o que se constitui um desafio sintético em química bioinorgânica.

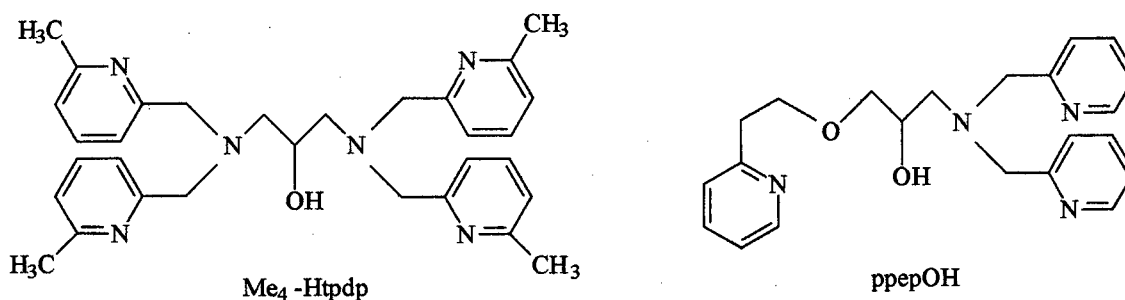
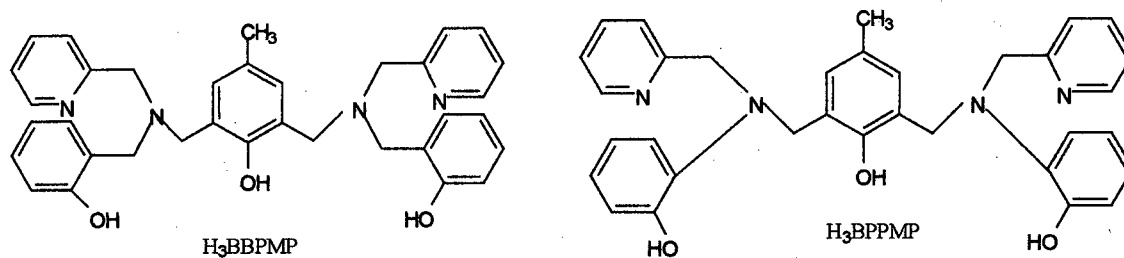
Desse modo, os ligantes a serem utilizados em compostos “modelo” para a urease devem conter necessariamente átomos de nitrogênio e de oxigênio que mimetizem a ligação do imidazol encontrado no aminoácido histidina e aspartato respectivamente.

Alguns complexos, envolvendo o íon níquel(II) com esfera de coordenação semelhante a da urease têm sido descritos como modelos para o sítio ativo desta enzima.²⁰⁻³² Outros compostos contendo uréia na esfera de coordenação têm sido

propostos como modelos estruturais.^{20,24,25,28} Entretanto, não encontramos relatos de complexos que possam ser considerados modelos funcionais para esta metaloenzima. No entanto, recentemente Yamaguchi et al., relatou um complexo binuclear de Ni^{II} que catalisa a etanolise da uréia a etil carbamato,²⁵ o que já pode ser considerado um modelo de relevância bioinorgânica.

Considerando a importância das ureases na área médica e na área de fertilização de solos, apresentamos novos complexos binucleares de níquel com os ligantes H₃BBPMP e H₃BPPMP como modelos bioinorgânicos para essas metabiomoléculas.

A seguir encontram-se representadas as estruturas dos ligantes utilizados neste trabalho e dos ligantes Me₄Htpdp²⁵ e ppepOH²² utilizados na literatura para a síntese de complexos modelos para as ureases.



2 - OBJETIVO

Sintetizar e caracterizar novos complexos binucleares de níquel, modelos para o sítio ativo das ureases.

3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - MATERIAIS, MÉTODOS E INSTRUMENTAÇÃO

3.1.1 - Materiais

Os reagentes (2-hidroxibenzil-2-piridilmetil)amina,³³ (2-hidroxifenil-2-piridilmetil)amina,³⁴ e 2,6-bis (clorometil)-4-metilfenol³⁵ utilizados na obtenção dos ligantes foram sintetizados de acordo com procedimentos descritos na literatura. Os demais reagentes e solventes foram adquiridos de fontes comerciais e usados sem prévia purificação. Solventes de grau espectroscópico, secos com peneira molecular, foram utilizados nas caracterizações dos novos compostos.

3.1.2 - Métodos e Instrumentação

Análise Elementar

As análises de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Química – UFSC, em um analisador elementar de CHN Perkin Elmer 2400.

Condutivimetria

As medidas de condutividade molar foram efetuadas em um condutivímetro Digimed CD-21. Utilizou-se solventes de grau espectroscópico e concentração de 1×10^{-3} mol.L⁻¹ da espécie a ser analisada. O aparelho foi calibrado com uma solução padrão de KCl 0,1 mol.L⁻¹ e as leituras foram efetuadas a $25 \pm 0,1$ °C.

Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros de infravermelho foram obtidos em pastilhas de KBr grau espectroscópico, com leituras na região de 4.000 a 400 cm^{-1} em um espectrofotômetro FT-IR Perkin Elmer 16 PC, na Central de Análises do Departamento de Química - UFSC.

Espectroscopia Eletrônica

Os espectros eletrônicos na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo foram obtidos em um espectrofotômetro Lambda 19 Perkin Elmer acoplado a um microcomputador IBM/AT-386.

As leituras foram realizadas em solução com solventes de grau espectroscópico apropriados para cada amostra em cubetas de quartzo de caminho ótico de 1 cm.

Eletroquímica

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato-galvanostato, modelo 273 Princeton Applied Reserch (PAR), acoplado a um microcomputador IBM/AT- 386.

Os experimentos de voltametria cíclica foram realizados em solventes grau espectroscópico sob atmosfera de argônio ultrapuro, em uma cela eletrolítica com sistema de três eletrodos, sendo: 1) Eletrodo de trabalho: eletrodo de platina; 2) Eletrodo auxiliar: fio de platina; 3) Eletrodo de referência: eletrodo Ag/AgCl. Nestas análises utilizou-se hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF_6) 0,1 mol.L^{-1} como eletrólito suporte. Para monitorar o eletrodo de referência foi utilizado ferroceno como padrão interno.³⁶

Difração de raios X

A análise cristalográfica dos compostos foi realizada na Central de Análises do Departamento de Química – UFSC pelo doutorando Adailton J. Bortoluzzi. Os dados foram coletados em um difratômetro CAD-4 ENRAF NONIUS, à temperatura ambiente.

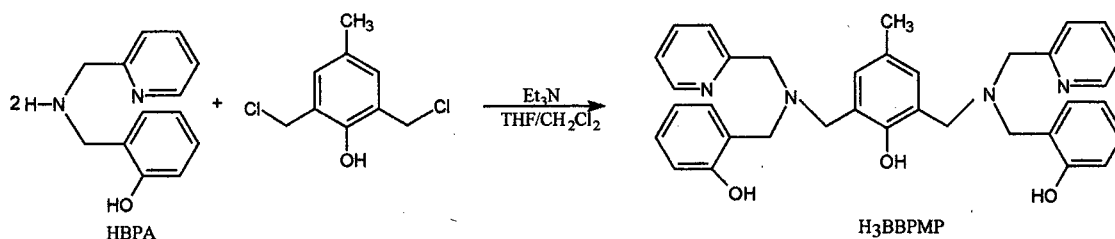
Para a solução e refinamento das estruturas moleculares foram utilizados os programas SHELXS97 e SHELXL97 respectivamente ^{37,38}. Os cálculos foram efetuados em um computador Pentium 2 - 266.

3.2 - SÍNTESES E CARACTERIZAÇÕES DOS LIGANTES

Os ligantes utilizados neste trabalho, foram sintetizados a partir de alterações nas metodologias descritas na literatura e caracterizados por análise espectroscópica de infravermelho. Os pontos de fusão foram comparados com aqueles publicados na literatura. ^{39,41}

3.2.1 - Síntese do ligante 2,6-bis[(2-hidroxibenzil)(2-piridilmetil)aminometil]-4-metilfenol = H₃BBPMP

O ligante H₃BBPMP foi obtido por substituição nucleofílica em 2,6-bis(clorometil)-4-metilfenol³⁵, de acordo com o método descrito por Neves, Brito et al.³⁹ com pequenas adaptações, conforme o esquema a seguir.



Uma mistura de (2-hidroxibenzil-2-piridilmetil)amina, HBPA³³ (5,0 g : 23,3 mmol) e trietilamina, Et₃N (4,72 g : 46,6 mmol) foi adicionada gota a gota a 20 mL de tetrahydrofurano (THF) seco. Esta solução foi adicionada lentamente a uma solução de 2,6-bis(clorometil)-4-metilfenol (2,40 g : 11,7 mmol) em 20 mL de diclorometano (CH₂Cl₂) seco, sob agitação constante à temperatura ambiente. Após 1 hora de reação adicionou-se 500 mL de água à mistura reacional e o ligante foi filtrado e dissolvido em diclorometano. A solução resultante foi lavada com uma solução salina (0,1 M NaHCO₃, saturada com NaCl) seca com MgSO₄ anidro, filtrada sob vácuo e concentrada à pressão reduzida em rota-evaporador, obtendo um sólido amorfo branco. O ligante foi recristalizado em diclorometano/acetona 1:1. Ponto de fusão = 166-167 °C. Rendimento 67 % (4,42 g), baseado no reagente limitante 2,6-bis (clorometil)-4-metilfenol.

3.2.1.1 - Caracterização do ligante H₃BBPMP

• Infravermelho

Na figura 03 apresenta-se o espectro de infravermelho do ligante H₃BBPMP.

Bandas de relevância (cm⁻¹):⁴⁰ 3014 (ν_{O-H} fenol); 2922, 2816 (ν_{C-H} para CH₃ e CH₂); 1590, 1486, 1432 (ν_{C=C}, ν_{C=N} aromáticos); 1370 (δ_{O-H} fenol); 1256 (ν_{C-O} fenol); 754 (δ_{C-H} aromáticos).

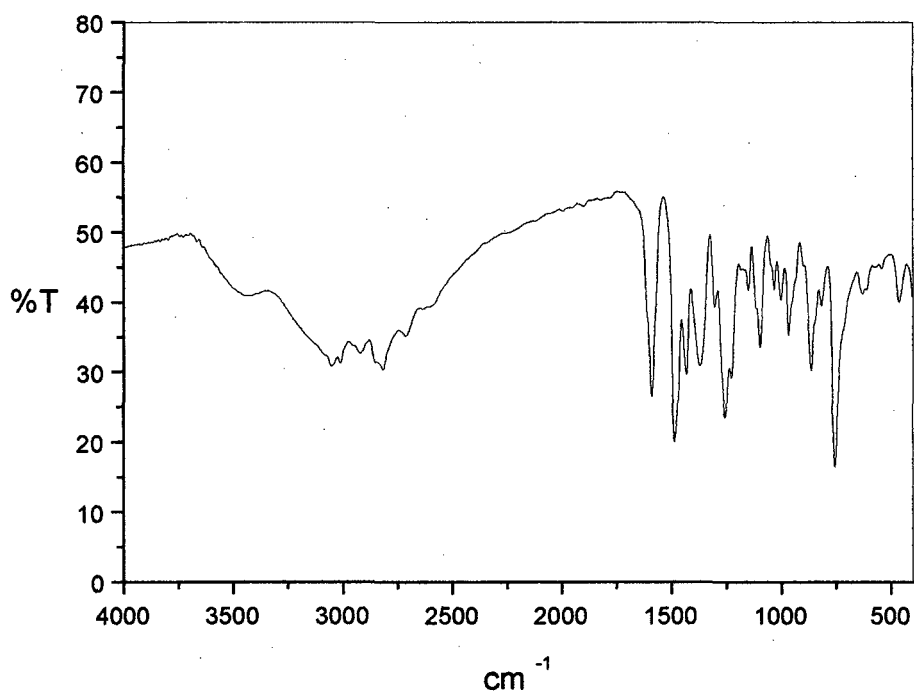
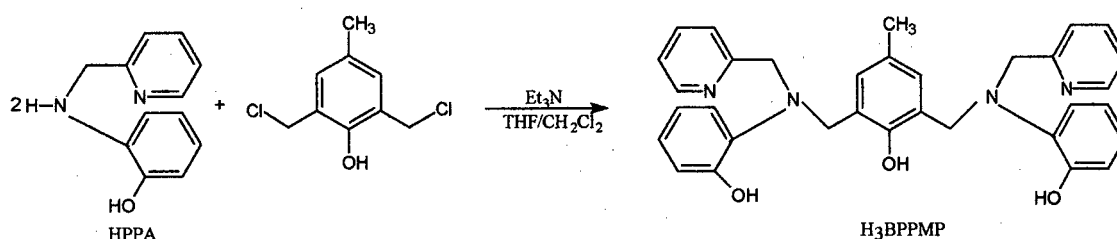


FIGURA 03: Espectro de infravermelho do ligante H₃BBPMP em pastilha de KBr.

3.2.2 - Síntese do ligante 2,6-bis[(2-hidroxifenil)(2-piridilmetil)aminometil]-4-metilfenol = H₃BPPMP

O ligante H₃BPPMP foi obtido por substituição nucleofílica em 2,6-bis(clorometil)-4-metilfenol³⁵ com adaptações do método descrito por Parsons et al.⁴¹

O esquema abaixo resume o processo reacional:



Uma solução contendo 4,70 g (23,5 mmol) de (2-hidroxifenil-2-piridilmetil) amina, HPPA³⁴ e 4,75 g (47,0 mmol) de trietilamina (Et₃N) em 25 mL de tetrahydrofurano (THF) foi adicionada lentamente a uma solução de 2,6-bis(clorometil)-4-metilfenol (2,40 g : 11,7 mmol) em 50 mL de THF a 0 °C. A mistura reacional foi mantida sob agitação a temperatura ambiente por quatro dias. O sólido resultante foi dissolvido em diclorometano e extraiu-se o sal de trietilamônio com 5 porções de 50 mL de H₂O. A fase orgânica foi lavada com uma solução salina (0,1 M NaHCO₃, saturada com NaCl) seca com MgSO₄ anidro, filtrada e concentrada à pressão reduzida em rota-evaporador. O ligante resultante foi macerado com hexano, onde obteve-se um sólido avermelhado. Ponto de fusão = 129-131°C. Rendimento: 71 % (4,4 g), baseado no reagente limitante 2,6-bis(clorometil)-4-metilfenol.

3.2.2.1 - Caracterização do ligante H₃BPPMP

• Infravermelho

A figura 04 apresenta o espectro de infravermelho do ligante H₃BPPMP.

Bandas de relevância (cm⁻¹):⁴⁰ 3046 (ν_{O-H} fenol); 2925, 2848 (ν_{C-H} para CH₃ CH₂); 1592, 1492 e 1430 (ν_{C=C} e ν_{C=N} aromáticos); 1362 (δ_{O-H} fenol); 1264 (ν_{C-O} fenol); 750 (δ_{C-H} aromáticos).

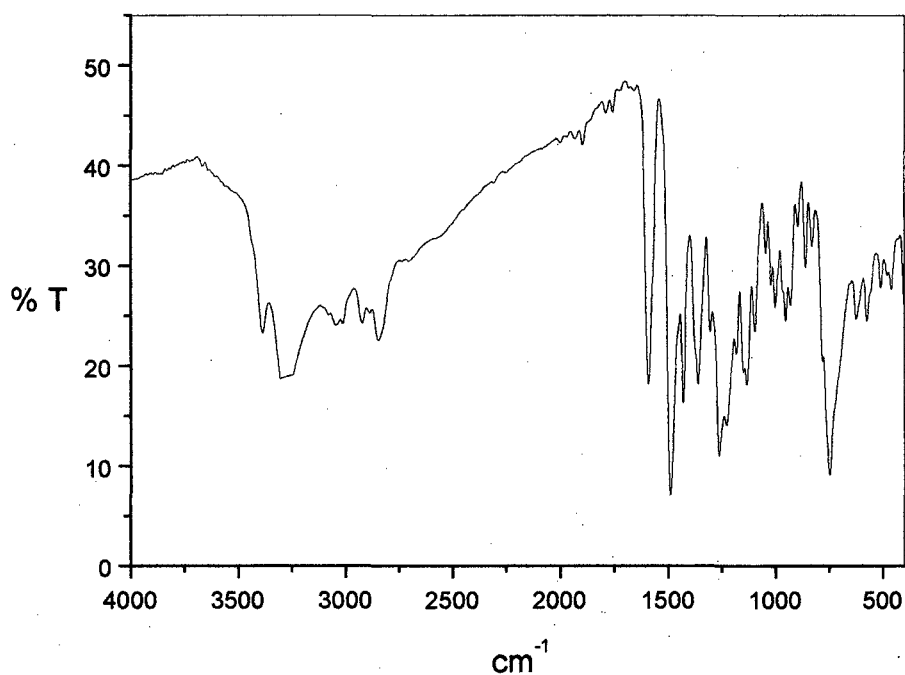
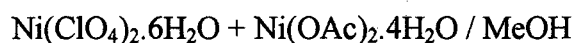


FIGURA 04 - Espectro de infravermelho do ligante H₃BPPMP em pastilha de KBr.

3.3 - SÍNTESES E CARACTERIZAÇÕES INICIAIS DOS COMPLEXOS

3.3.1 - Síntese do complexo perclorato de (2,6-bis [(2-hidroxibenzil)(2-piridilmetil)aminometil]-4-metilfenolato) tetraaquo diníquel (II) = $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BBPMP})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{ClO}_4$ = Complexo (1)

O complexo (1) foi obtido de acordo com o esquema abaixo:



- $\text{H}_3\text{BBPMP}_{(\text{s})}$
- Agitação



Solução verde-azulada

- Adicionada à :
- Solução $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} / 10 \text{ mL } \text{H}_2\text{O}$



Suspensão

- $0 \text{ }^\circ\text{C}$, agitação
- Filtração
- Recristalização em $\text{CH}_3\text{CN}/\text{DMF}$



Monocristais verde-escuros

A uma solução de $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,18 g : 0,5 mmol) e $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,13 g : 0,5 mmol) em 10 mL de metanol foi adicionado em pequenas porções 0,28 g (0,5 mmol) de H_3BBPMP sob agitação contínua e leve aquecimento. A solução verde-azulada resultante foi adicionada lentamente à uma solução de $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1,0 g) em 10 mL de água. A suspensão foi resfriada a $0 \text{ }^\circ\text{C}$, permanecendo sob agitação por 30

minutos. Um precipitado verde-claro foi filtrado, lavado com água e éter etílico em funil de placa porosa. Rendimento: 31 % (0,31 g) baseado no ligante. A partir da recristalização em CH₃CN/DMF (2:1), obteve-se em 10 dias monocristais adequados para a análise por difração de raios X.

3.3.1.1 - Análises iniciais do complexo (1) – amostra cristalina

• Infravermelho

O espectro de infravermelho do complexo (1) está apresentado na figura 05.

Bandas de relevância (cm⁻¹):⁴² 1090 (ν_{Cl-O} ClO₄); 1650 (ν_{C=O} DMF de cristalização); acima de 3000 (H₂O de cristalização); demais bandas similares às do ligante.

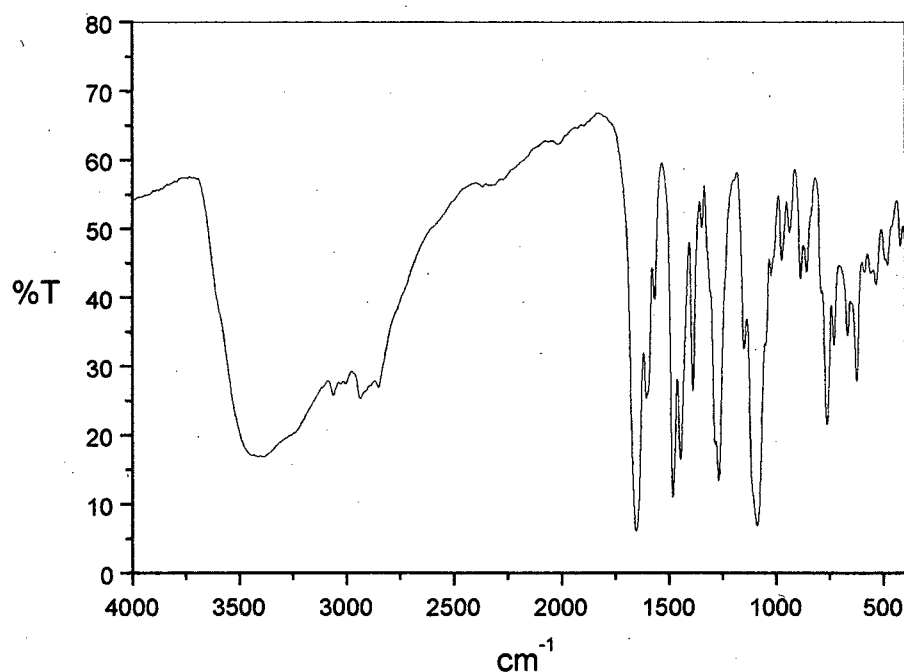
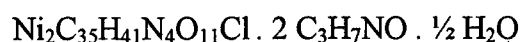


FIGURA 05 – Espectro de infravermelho do complexo (1) em pastilha de KBr.

• **Análise elementar de CHN**



$$\text{MM} = 1001,79 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

	C	H	N
Calculado	49,16 %	5,63 %	8,39 %
Encontrado	48,97 %	5,56 %	8,32 %

• **Condutividade Molar**

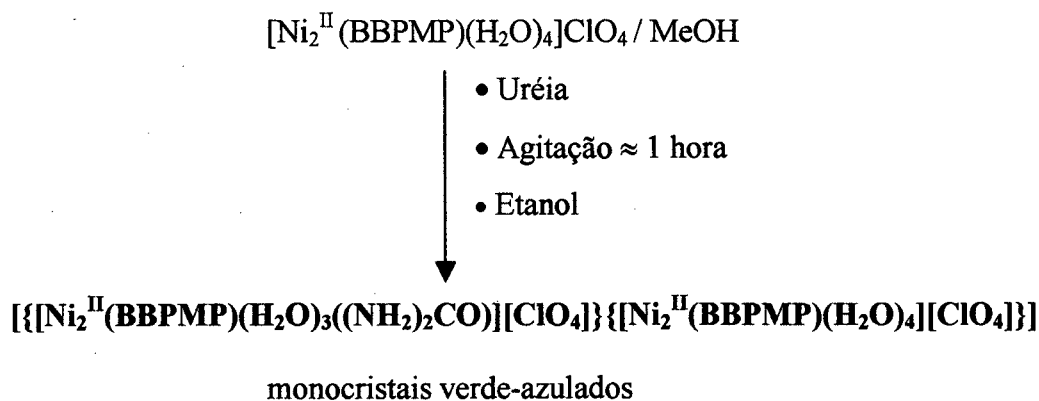
$$\Lambda_M = 155 \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1} \text{ em } \text{CH}_3\text{CN}.$$

3.3.2 - Síntese do complexo [perclorato de (2,6 bis[(2-hidroxibenzil)(2-piridilmetil)aminometil]-4-metilfenolato) triaquo uréia diníquel (II), perclorato de (2,6 bis[(2-hidroxibenzil)(2-piridilmetil)aminometil]-4-metilfenolato) tetraaquo diníquel (II)] =

$$\{[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BBPMP})(\text{H}_2\text{O})_3((\text{NH}_2)_2\text{CO})][\text{ClO}_4]\}\{[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BBPMP})(\text{H}_2\text{O})_4][\text{ClO}_4]\}$$

=Complexo (2)

O complexo (2) foi obtido a partir do complexo (1), seguindo a rota de síntese apresentada abaixo:



A uma solução de $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BBPMP})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{ClO}_4$, complexo (1), (0,50 g : 0,5mmol) em 20 mL de metanol foi adicionado uréia até saturação e deixou-se sob agitação por aproximadamente 1 hora. Adicionou-se 5 mL de etanol à solução resultante e após 7 dias obteve-se, a partir da solução mãe, monocristais adequados para a análise por difração de raios X. Rendimento : 78,89 % (0,40 g) baseado no complexo precursor.

3.3.2.1 - Análises iniciais do complexo (2) – amostra cristalina

• Infravermelho

A figura 06 apresenta o espectro de infravermelho do complexo (2).

Bandas de relevância (cm^{-1}):⁴² 1658 ($\nu_{\text{C=O}}$ uréia); demais bandas são similares às apresentadas para o complexo (1).

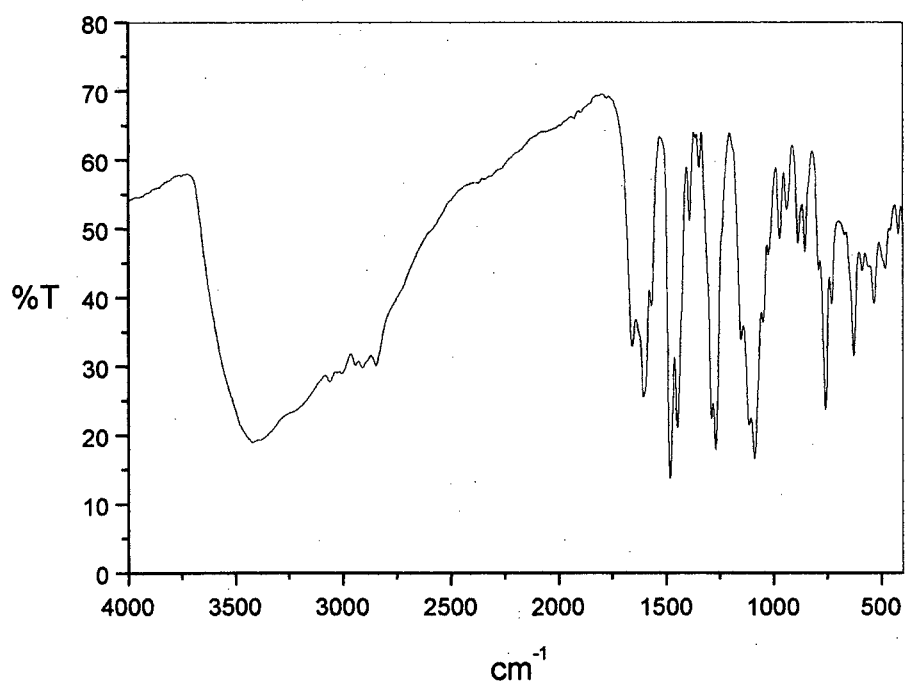


FIGURA 06 – Espectro de infravermelho do complexo (2), em pastilha de KBr.

• **Análise elementar de CHN**

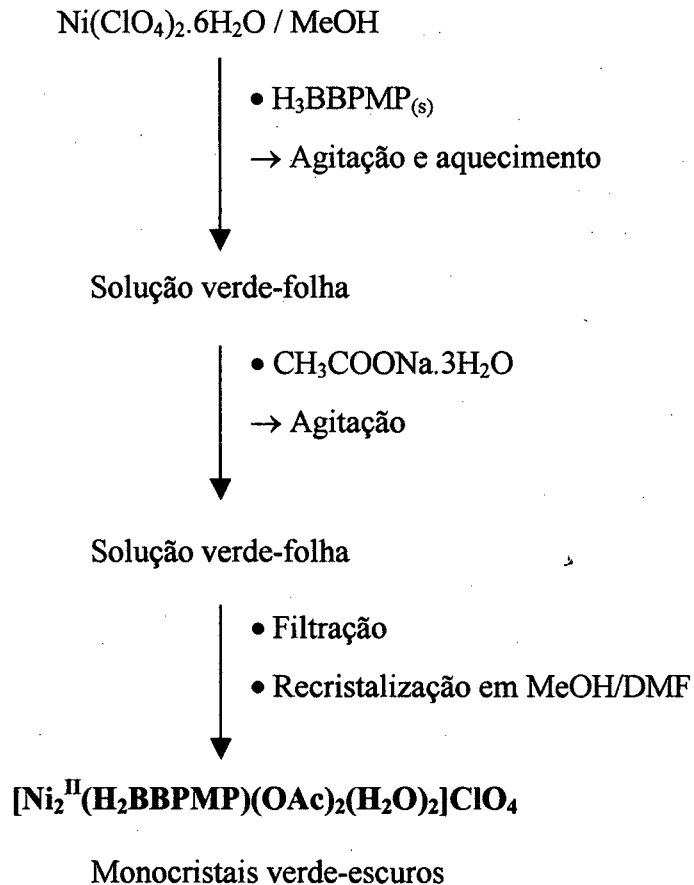
	C	H	N
$\text{Ni}_4\text{C}_{71}\text{H}_{84}\text{N}_{10}\text{O}_{22}\text{Cl}_2$			
			MM = 1735,15 g.mol ⁻¹
Calculado	49,14 %	4,87 %	8,07 %
Encontrado	48,86 %	4,81 %	7,93 %

• **Condutividade Molar**

$\Lambda_M = 148 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ em CH_3CN .

3.3.3 - Síntese do complexo perclorato de (2,6-bis [(2-hidroxibenzil)(2-piridilmetil)-aminometil]-4-metilfenolato) diacetato diaquo diníquel (II) = $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{H}_2\text{BBPMP})(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4$ = complexo (3)

O esquema a seguir mostra a rota de síntese para a obtenção do complexo (3):



A uma solução de $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,73 g : 2mmol) em 20 mL de metanol foi adicionado (0,56 g : 1 mmol) de H_3BBPMP sob agitação contínua e leve aquecimento. Em seguida adicionou-se $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,27 g : 2mmol) à solução, permanecendo sob agitação a $\approx 40^\circ\text{C}$ por 10 minutos. Após 2 dias notou-se a formação de um precipitado, o qual foi filtrado, lavado com isopropanol e éter etílico em funil de placa porosa. Rendimento: 69 % (0,62 g) baseado no ligante. A partir da recristalização em MeOH/DMF (2:1) obteve-se em 6 dias, monocristais adequados para a análise por difração de raios X.

3.3.3.1 - Análises iniciais do complexo (3) – amostra cristalina

• Infravermelho

A figura 07 apresenta o espectro de infravermelho do complexo (3).

Bandas de relevância (cm^{-1}):⁴² 1096 ($\nu_{\text{Cl-O ClO}_4}$); 1664 ($\nu_{\text{C=O DMF}}$); 1320 (ν_{sim}

OAc, demais bandas similares às apresentadas pelo ligante.

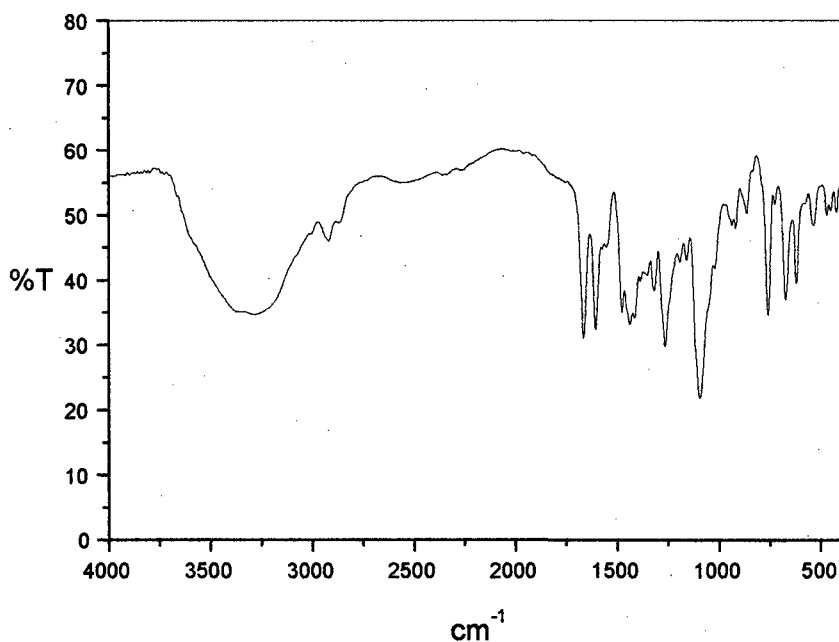
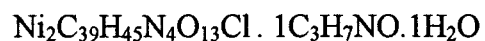


FIGURA 07 - Espectro de infravermelho do complexo (3) em KBr.

• **Análise elementar de CHN**



$$\text{MM} = 904,28 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

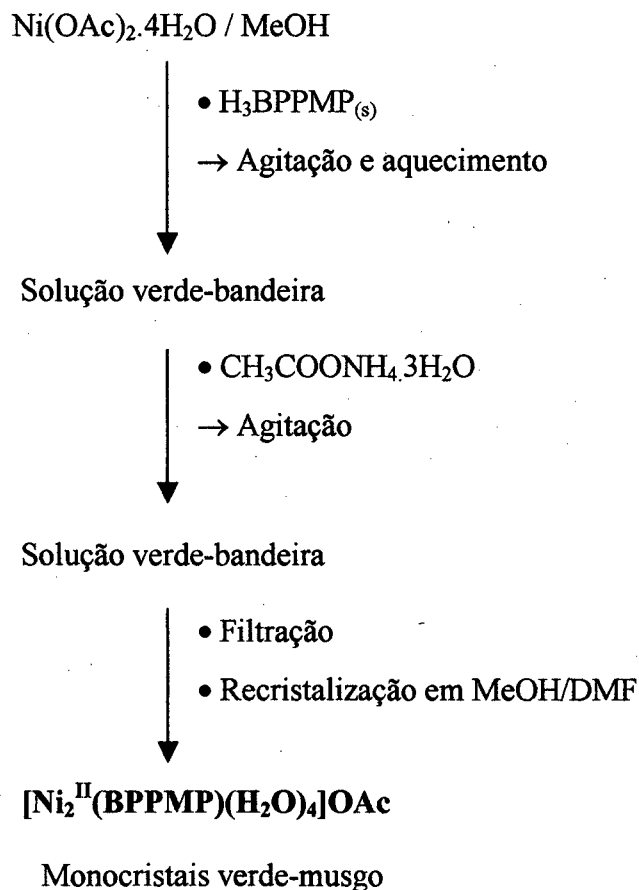
	C	H	N
Calculado	55,78 %	6,13 %	7,74 %
Encontrado	55,57 %	6,02 %	7,69 %

• **Condutividade Molar**

$$\Lambda_M = 150 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ em } \text{CH}_3\text{CN}.$$

3.3.4 - Síntese do complexo acetato de (2,6-bis[(2-hidroxifenil)(2-piridilmetil)aminometil]-4-metilfenolato) tetraaquo diníquel (II) = $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BPPMP})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{OAc}$ = Complexo (4)

O complexo (4) foi obtido de acordo com o esquema abaixo:



A uma solução de $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,49 g : 2 mmol) em 30 mL de metanol foi adicionado 0,53 g (1 mmol) de H_3BPPMP sob agitação contínua e leve aquecimento. Em seguida adicionou-se 0,26 g (2 mmol) de $\text{CH}_3\text{COONH}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e a solução permaneceu sob agitação a $\approx 40^\circ\text{C}$ por 15 minutos. Após 2 dias um precipitado foi filtrado, lavado com isopropanol e éter etílico em funil de placa porosa. Rendimento: 64 % (0,55 g). O precipitado foi recristalizado em MeOH/DMF (2:1), obtendo em 5 dias monocristais adequados para a análise por difração de raios X.

3.3.4.1 – Análises iniciais do complexo (4) – amostra cristalina

• Infravermelho

Na figura 08 apresenta-se o espectro de infravermelho do complexo (4).

Bandas de relevância (cm^{-1}):⁴² 1448, 1586 (ν_{sim} e ν_{ass} OAc), 1664 ($\nu_{\text{C=O}}$ DMF de cristalização), outras bandas existentes referem-se ao ligante.

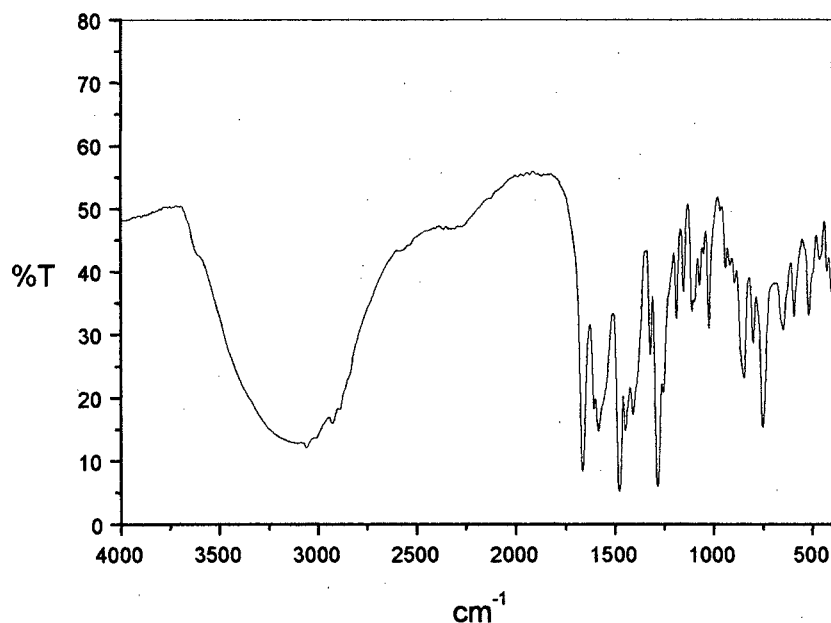
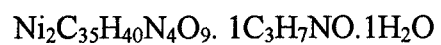


FIGURA 08 - Espectro de infravermelho do complexo (4) em pastilha de KBr.

• Análise elementar de CHN

$$\text{MM} = 869,20 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

	C	H	N
Calculado	52,51 %	5,68 %	8,06 %
Encontrado	52,33 %	5,58 %	8,01 %

• Condutividade Molar

$$\Lambda_M = 82 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ em MeOH.}$$

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - SÍNTESES E CARACTERIZAÇÕES DOS LIGANTES

Os ligantes H₃BBPMP e H₃BPPMP foram sintetizados com bons rendimentos, tipicamente $\approx 70\%$ como descrito na parte experimental.

Suas caracterizações foram efetuadas apenas por espectroscopia de infravermelho pois os mesmos já foram caracterizados anteriormente.^{39,41} Os resultados obtidos concordam com os publicados e a resolução da estrutura cristalina dos complexos (1), (2), (3) e (4) comprova as estruturas dos ligantes.

Os espectros de infravermelho dos ligantes H₃BBPMP e H₃BPPMP estão apresentados nas figuras 03 e 04 respectivamente. Dentre as bandas apresentadas pelos ligantes, a que melhor caracteriza o ligante livre aparece em 1370 cm^{-1} para o H₃BBPMP e 1362 cm^{-1} para o H₃BPPMP referente a deformação angular no plano dos grupos O-H dos fenóis. Em complexos em que os grupos fenóis encontram-se coordenados na forma desprotonada, esta banda não é observada, como era de se esperar.

4.2 - SÍNTESES E CARACTERIZAÇÕES DOS COMPLEXOS BINUCLEARES DE NÍQUEL

4.2.1 - Sínteses

As sínteses dos compostos de coordenação de Ni^{II} com os ligantes H₃BBPMP e H₃BPPMP foram realizadas utilizando os sais Ni(ClO₄)₂.6H₂O e Ni(OAc)₂.4H₂O.

Em todas as sínteses, a adição do ligante sólido a uma solução contendo o sal de níquel formou soluções de coloração intensa (soluções verdes com diferentes tonalidades) imediatamente. Os complexos são solúveis em vários solventes orgânicos, tais como acetonitrila, dimetilformamida, metanol, etanol e acetona, exceto o complexo (4) que é solúvel apenas em metanol.

Os complexos foram caracterizados por infravermelho, análise de CHN, condutividade molar, espectroscopia eletrônica e voltametria cíclica.

As recristalizações dos compostos (1) em CH₃CN/DMF, (2) em MeOH/EtOH, (3) e (4) em MeOH/DMF produziram cristais adequados para resolução da estrutura cristalina por difração de raios X e para todas as análises destes complexos.

É interessante notar as diferenças nas rotas sintéticas dos complexos modelos, tanto em relação às condições experimentais de síntese quanto a escolha do sal de níquel. Desse modo pode-se observar que os complexos (1) e (3), com o ligante BBPMP³⁻ diferem em estrutura e composição o que foi possível somente quando se utilizou Ni(OAc)₂.3H₂O/Ni(ClO₄)₂.6H₂O e Ni(ClO₄)₂.6H₂O respectivamente, conforme as rotas de sínteses 3.3.1 e 3.3.3.

Sendo de nosso interesse a síntese de modelos para o sítio ativo das ureases, o complexo (1) em reação com uréia demonstrou ser capaz de substituir uma das moléculas de água, coordenada a um dos sítios de Ni^{II}, por uma molécula de uréia o que é de grande relevância biológica. Utilizando o segundo ligante (BPPMP³⁻) o complexo (4) demonstrou, através da análise de difração de raios X em monocristal, o mesmo modo de coordenação do ligante e das quatro moléculas de água que o complexo (1), o que ao nosso ver não justificaria utilizando este complexo, uma nova síntese com uréia.

4.2.2 - Espectroscopia de infravermelho

Os espectros de infravermelho obtidos para os complexos (1), (2), (3) e (4) são apresentados nas figuras 05, 06, 07 e 08, respectivamente.

Os espectros desses complexos apresentam basicamente as mesmas bandas exibidas pelos ligantes H₃BBPMP e H₃BPPMP. A banda em $\approx 1370 \text{ cm}^{-1}$ presente nos espectros dos ligantes, encontra-se ausente nos espectros dos compostos de coordenação. Esta banda é atribuída à deformação no plano do grupo O-H de fenóis, o que explica sua ausência nos complexos (1), (2) e (4) em que este grupo está desprotonado e coordenado.

No complexo (3), os grupos fenóis do ligante apresentam-se coordenados na forma protonada, no entanto também não observa-se a banda referente a $\delta_{\text{O-H}}$ no plano dos grupamentos fenólicos. Esta ausência pode ser explicada pela presença de íons acetatos coordenados de forma monodentada em proximidade aos grupos O-H fenólicos levando à formação de ligações de hidrogênio conforme demonstrado pela estrutura cristalina (FIG.11). A banda referente ao estiramento simétrico do íon acetato encontra-se em 1320 cm^{-1} , entretanto a banda referente ao estiramento assimétrico não é observada, provavelmente devido as fortes bandas referentes ao ligante presentes nesta região.

Para o complexo (2) é importante destacar a banda em 1658 cm^{-1} atribuída ao estiramento do grupo carbonila presente na uréia, visto que a coordenação da uréia através do átomo de oxigênio fornece uma banda em regiões abaixo de 1700 cm^{-1} .²⁴

Variações ainda são observadas devido a presença de solvente de cristalização (DMF $\approx 1650 \text{ cm}^{-1}$ para (1), (3) e (4) e acima de 3000 cm^{-1} referente a água).

A presença do contra-íon perclorato fornece fortes bandas $\approx 1090 \text{ cm}^{-1}$ para os complexos (1), (2) e (3); o complexo (4) apresenta bandas em 1448 e 1586 cm^{-1} referentes aos estiramentos simétricos e assimétricos do contra-íon acetato respectivamente.⁴²

4.2.3 - Análise Elementar

As análises elementares de C, H e N indicam as fórmulas moleculares para os compostos de coordenação conforme relacionadas na tabela 01, concordantes com a análise de difração de raios X desses complexos.

TABELA 01- Fórmula molecular para os complexos (1), (2), (3) e (4).

Complexo	Fórmula Molecular
(1)	$\text{Ni}_2\text{C}_{35}\text{H}_{41}\text{N}_4\text{O}_{11}\text{Cl} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_7\text{NO} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$
(2)	$\text{Ni}_4\text{C}_{71}\text{H}_{84}\text{N}_{10}\text{O}_{22}\text{Cl}_2$
(3)	$\text{Ni}_2\text{C}_{39}\text{H}_{45}\text{N}_4\text{O}_{13}\text{Cl} \cdot 1\text{C}_3\text{H}_7\text{NO} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$
(4)	$\text{Ni}_2\text{C}_{35}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_9 \cdot 1\text{C}_3\text{H}_7\text{NO} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$

4.2.4 - Condutivimetria

Medidas de condutividade foram efetuadas em soluções $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ a 25 °C em solventes apropriados para cada amostra. A tabela 4.2 apresenta os valores obtidos para os complexos.

TABELA 02 - Valores de condutividade molar obtidos para os complexos

(1), (2), (3) (4).

Complexo	$\Lambda_M(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
(1) ^a	155
(2) ^a	148
(3) ^a	150
(4) ^b	82

Solventes : a CH₃CN ; b MeOH

Valores de Λ_M na faixa de 120-160 e 80-115 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ são típicos de soluções de eletrólito 1:1 em acetonitrila e metanol, respectivamente, a 25 °C e concentração $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Portanto pode-se afirmar que os compostos apresentam cátions de carga +1.⁴³

4.2.5 - Estrutura cristalina

Conforme foi apresentado na introdução deste trabalho, os complexos modelos de ureases disponíveis na literatura não apresentam os mesmos grupos funcionais dos ligantes utilizados neste trabalho. Desse modo na análise das estruturas apresentadas a seguir serão feitas comparações entre ângulos e comprimentos de ligação entre os complexos (1), (2), (3) e (4) apresentados nesta dissertação e quando for possível serão também comparados com análogos descritos por outros pesquisadores.

As estruturas cristalinas dos compostos (1), (2), (3) e (4) foram determinadas por difração de raios X em monocristal.

4.2.5.1 - Estrutura cristalina do complexo $\{[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BBPMP})(\text{H}_2\text{O})_4][\text{ClO}_4]_2\} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{DMF} = \text{Complexo (1)}$

A estrutura de raios X do complexo (1) foi obtida a partir de monocristais verdes, pertencentes ao sistema cristalino triclinico e grupo espacial $P\bar{1}$. Os parâmetros cristalográficos, comprimentos e ângulos de ligações estão relacionados nas tabelas 03 e 04, respectivamente.

Os dados obtidos da resolução da estrutura revelam a presença de duas unidades similares, mas cristalograficamente independentes, na rede cristalina compostas por cátions $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BBPMP})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, ânions $[\text{ClO}_4]^-$ e solvatos de cristalização H_2O e DMF. A estrutura molecular do cátion $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BBPMP})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ está apresentada na figura 09.

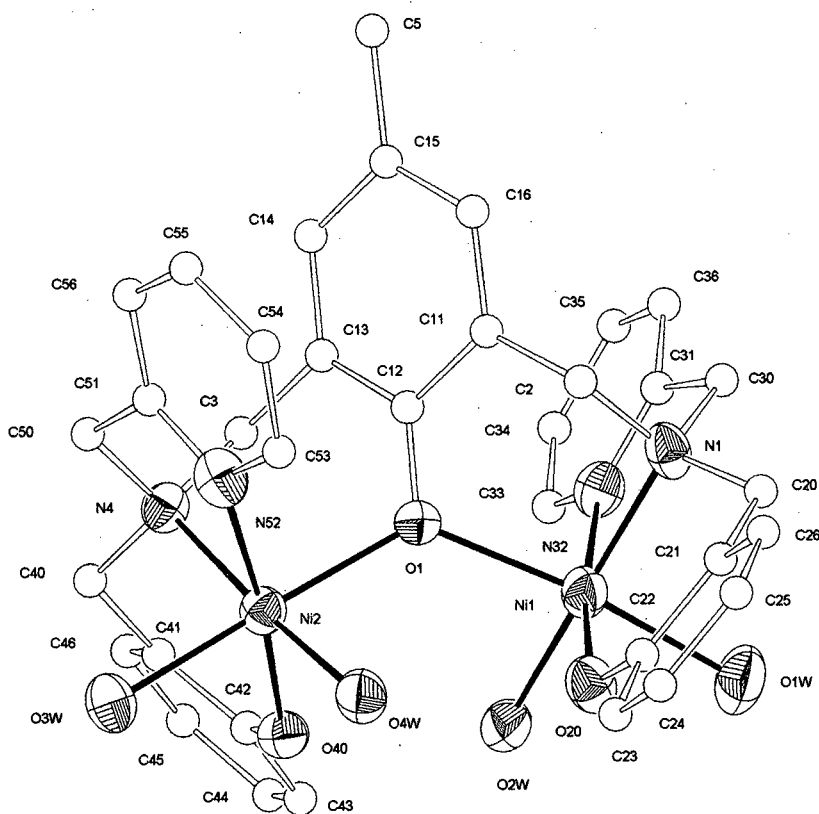


FIGURA 09 – ZORTEP⁴⁴ do cátion $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BBPMP})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$.

A análise estrutural do complexo revela que cada sítio de níquel (II) apresenta uma esfera de coordenação formada pela unidade N_2O_4 em geometria pseudo-octaédrica, contendo uma ponte μ -fenolato entre os dois sítios de Ni^{II} . A esfera de coordenação dos íons níquel está composta por quatro moléculas de água e pelos grupos terminais do ligante $BBPMP^{3-}$, ou seja nitrogênios amínicos, piridínicos e fenolatos em um arranjo meridional.

É interessante destacar o modo de coordenação do ligante em volta do sítio binuclear de níquel. O plano equatorial é geometricamente definido pelos átomos N1-N32-O20-O2w para o sítio de Ni1 que está contido neste plano. Os átomos N4-N52-O40-O4w compõem o outro plano equatorial para o sítio de níquel Ni2. Portanto, em cada sítio de níquel o átomo de nitrogênio piridínico encontra-se em posição *trans* ao oxigênio fenólico e uma molécula de água *trans* ao nitrogênio amínico. Desse modo a hexacoordenação para cada íon Ni^{II} no complexo (1) é completada por uma molécula de água e pelo oxigênio do fenolato ponte em posições axiais.

O ângulo médio formado entre o nitrogênio piridínico-metal-nitrogênio amínico ($81,84^\circ$) apresenta maior tensão que o ângulo médio formado entre o nitrogênio amínico-metal-oxigênio fenolato ($91,46^\circ$) que é mais próximo da ortogonalidade. Estes resultados refletem o fato que anéis quelatos de seis membros apresentam maiores ângulos de quelação e portanto menor tensão em relação aos anéis de cinco membros, conforme já registrado na literatura para outros sistemas análogos.⁴⁵

No cátion $[Ni_2^{II}(BBPMP)(H_2O)_4]^+$ as distâncias de ligação $Ni-N_{piridina}$ e $Ni-N_{amina}$ apresentam valor médio de 2,07 Å e 2,08 Å, respectivamente, as quais são idênticas àquelas apresentadas pelo complexo $[Ni_2(ppepO)(C_6H_5COO)_2(CH_3COOH)]^+$.²²

O ângulo entre os dois centros de níquel (II) e o oxigênio do fenolato ponte (128,7°) no complexo (1) é maior que o correspondente ângulo no complexo com o ligante bimp²¹, o que resulta em uma maior distância de ligação Ni-Ni (3,790 Å) para o complexo $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BBPMP})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ quando comparada a 3,422 Å no complexo $[\text{Ni}_2(\text{bimp})(\mu\text{-OAc})_2]^+$.²¹

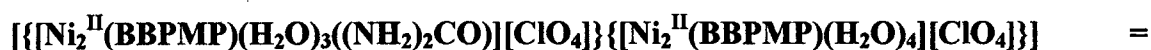
TABELA 03 - Parâmetros cristalográficos do complexo (1)

Fórmula Empírica	$\text{C}_{82} \text{H}_{112} \text{Cl}_2 \text{N}_{12} \text{Ni}_4 \text{O}_{27}$
Massa Molecular	2003,58 g mol ⁻¹
Sistema Cristalino	triclínico
Grupo Espacial	$P\bar{1}$
Dimensões da cela unitária	$a = 15,503(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 83,72(2)^\circ$
	$b = 17,227(6) \text{ \AA}$, $\beta = 81,340(10)^\circ$
	$c = 18,288(3) \text{ \AA}$, $\gamma = 79,13(2)^\circ$
Volume	4725(2) Å ³
Z	2
Densidade calculada	1,408 g/cm ³
Coefficiente de Absorção	0,921 mm ⁻¹
F(000)	2100
Tamanho do cristal	0,50 x 0,30 x 0,20 mm
Temperatura	293 K
Radiação	MoK α
Comprimento de Onda	0,71073 Å
Intervalo de Theta	2,30 to 24,50°
Intervalo dos índices h, k, l	-17<=h<=18, -19<=k<=20, 0<=l<=21
Reflexões medidas	16246
Reflexões independentes	15702 [R(int) = 0,0408]
Parâmetros refinados	1123
Nº de restrições aplicadas	137
Correção de absorção	Psi scans
Máx. e min. de transmissão	0,94087 e 0,86853
Método de Refinamento	Mínimos quadrados de matriz completa em F ²
GOOF (F ²)	0,934
Índice final de R [I>2 σ (I)]	R1 = 0,0586, wR2 = 0,1490
Índices totais	R1 = 0,1758, wR2 = 0,1707
Densidade Eletrônica Residual	0,967 e -0,880 e.Å ⁻³

TABELA 04 - Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações para o complexo (1).

Ni(1)-O(2W)	2.020(4)	N(4)-Ni(2)-N(52)	81.61(19)
Ni(1)-O(20)	2.031(4)	O(40)-Ni(2)-O(1)	94.97(14)
Ni(1)-N(32)	2.064(5)	O(4W)-Ni(2)-O(1)	84.43(14)
Ni(1)-N(1)	2.081(5)	N(4)-Ni(2)-O(1)	93.41(16)
Ni(1)-O(1)	2.099(3)	N(52)-Ni(2)-O(1)	89.21(16)
Ni(1)-O(1W)	2.152(4)	O(40)-Ni(2)-O(3W)	88.93(15)
Ni(2)-O(40)	2.038(4)	O(4W)-Ni(2)-O(3W)	89.83(14)
Ni(2)-O(4W)	2.054(4)	N(4)-Ni(2)-O(3W)	91.93(16)
Ni(2)-N(4)	2.075(4)	N(52)-Ni(2)-O(3W)	87.57(17)
Ni(2)-N(52)	2.084(5)	O(1)-Ni(2)-O(3W)	173.31(14)
Ni(2)-O(1)	2.105(3)	O(20')-Ni(1')-O(2W')	93.63(15)
Ni(2)-O(3W)	2.166(4)	O(20')-Ni(1')-N(32')	172.70(17)
Ni(1')-O(20')	2.027(4)	O(2W')-Ni(1')-N(32')	91.61(17)
Ni(1')-O(2W')	2.039(3)	O(20')-Ni(1')-N(1')	92.54(16)
Ni(1')-N(32')	2.066(5)	O(2W')-Ni(1')-N(1')	173.65(16)
Ni(1')-N(1')	2.074(4)	N(32')-Ni(1')-N(1')	82.39(18)
Ni(1')-O(1')	2.123(4)	O(20')-Ni(1')-O(1')	95.16(14)
Ni(1')-O(1W')	2.172(4)	O(2W')-Ni(1')-O(1')	84.94(14)
Ni(2')-O(4W')	2.014(4)	N(32')-Ni(1')-O(1')	90.35(16)
Ni(2')-O(40')	2.028(4)	N(1')-Ni(1')-O(1')	92.98(16)
Ni(2')-N(52')	2.050(5)	O(20')-Ni(1')-O(1W')	87.78(14)
Ni(2')-N(4')	2.079(5)	O(2W')-Ni(1')-O(1W')	91.16(14)
Ni(2')-O(3W')	2.116(4)	N(32')-Ni(1')-O(1W')	87.04(16)
Ni(2')-O(1')	2.124(3)	N(1')-Ni(1')-O(1W')	90.61(16)
		O(1')-Ni(1')-O(1W')	175.25(13)
O(2W)-Ni(1)-O(20)	92.12(16)	O(4W')-Ni(2')-O(40')	90.99(16)
O(2W)-Ni(1)-N(32)	94.16(18)	O(4W')-Ni(2')-N(52')	94.6(2)
O(20)-Ni(1)-N(32)	172.16(18)	O(40')-Ni(2')-N(52')	174.0(2)
O(2W)-Ni(1)-N(1)	176.14(17)	O(4W')-Ni(2')-N(4')	175.80(18)
O(20)-Ni(1)-N(1)	91.56(17)	O(40')-Ni(2')-N(4')	91.70(17)
N(32)-Ni(1)-N(1)	82.07(19)	N(52')-Ni(2')-N(4')	82.6(2)
O(2W)-Ni(1)-O(1)	86.57(14)	O(4W')-Ni(2')-O(3W')	82.17(18)
O(20)-Ni(1)-O(1)	96.79(15)	O(40')-Ni(2')-O(3W')	89.91(16)
N(32)-Ni(1)-O(1)	88.26(16)	N(52')-Ni(2')-O(3W')	88.75(19)
N(1)-Ni(1)-O(1)	94.11(16)	N(4')-Ni(2')-O(3W')	94.6(2)
O(2W)-Ni(1)-O(1W)	82.85(17)	O(4W')-Ni(2')-O(1')	89.44(15)
O(20)-Ni(1)-O(1W)	89.44(16)	O(40')-Ni(2')-O(1')	97.20(14)
N(32)-Ni(1)-O(1W)	86.72(17)	N(52')-Ni(2')-O(1')	84.99(17)
N(1)-Ni(1)-O(1W)	96.07(18)	N(4')-Ni(2')-O(1')	93.42(17)
O(1)-Ni(1)-O(1W)	167.92(16)	O(3W')-Ni(2')-O(1')	169.11(16)
O(40)-Ni(2)-O(4W)	94.95(15)	Ni(1)-O(1)-Ni(2)	128.73(17)
O(40)-Ni(2)-N(4)	91.36(16)	Ni(1')-O(1')-Ni(2')	126.39(17)
O(4W)-Ni(2)-N(4)	173.48(16)		
O(40)-Ni(2)-N(52)	172.04(18)		
O(4W)-Ni(2)-N(52)	92.19(18)		

4.2.5.2- Estrutura cristalina do complexo



Complexo (2)

A estrutura cristalina do complexo (2) revelou a presença de um sistema cristalino monoclinico de grupo espacial $P2_1/c$. Seus parâmetros cristalográficos e seus comprimentos e ângulos de ligações estão relacionados nas tabelas 05 e 06, respectivamente.

A solução da estrutura cristalina para o complexo (2), resultou na obtenção de duas moléculas independentes e diferentes na mesma rede cristalina. A esfera de coordenação de uma das moléculas é idêntica ao complexo precursor, complexo (1), enquanto que na outra molécula uma das moléculas de água coordenada *trans* ao fenolato ponte foi substituída por uma molécula de uréia coordenada através do átomo de oxigênio. A estrutura molecular do complexo está apresentada na figura 10.

Como observado no composto (1), o ligante BBPMP^{3-} coordena-se com os íons níquel (II) em um ambiente pseudo octaédrico, sendo que cada metade tripodal do ligante coordena-se de forma meridional. O plano equatorial do centro de Ni1 é formado pelos átomos de nitrogênio (piridínico e amínico), e pelos átomos de oxigênio (água e fenolato); a molécula de uréia encontra-se em posição axial *trans* à ponte fenolato. Os ângulos de ligações dos planos equatoriais dos dois centros de Ni^{II} não apresentam significantes diferenças comparados aos observados para o complexo (1). O ângulo Ni2-O1-Ni1 é 125° , ou seja $3,7^\circ$ menor do que o observado para o complexo (1) ($128,7^\circ$), no entanto as distâncias Ni1-O1 e Ni2-O1 são $0,021 \text{ \AA}$ e $0,009 \text{ \AA}$ mais longas. Comparando os dados cristalográficos do complexo (2) com os respectivos dados do

complexo $[\text{Ni}(\text{OAc})_3(\text{uréia})(\text{tmen})_2] \text{OTf}$,²⁴ o comprimento da ligação Ni1-O_{uréia}, no complexo (2) de 2,145 Å é similar a distância 2,07 Å relativa a Ni-O_{uréia}.²⁴ Entretanto o ângulo Ni1-O60-C61 de 129° observado em (2) é menor que o respectivo ângulo Ni-O-C de 134°.²⁴

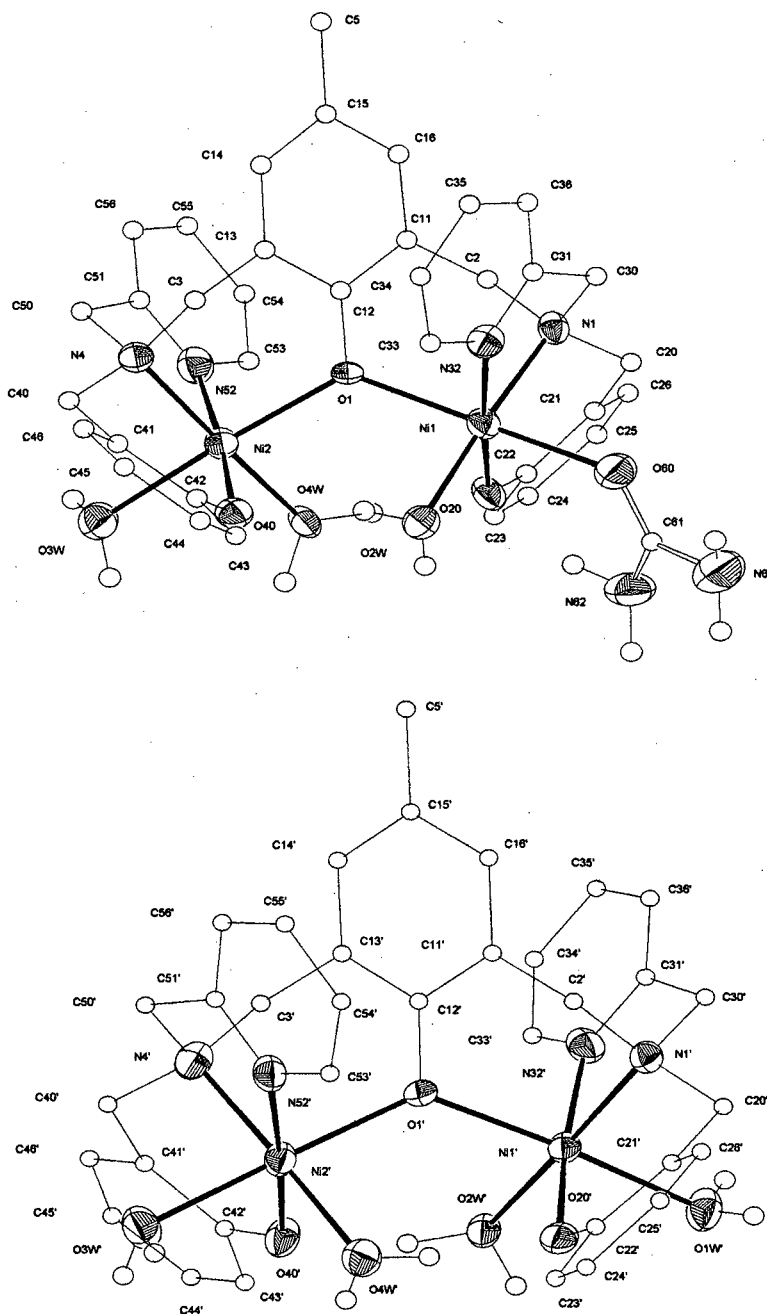


FIGURA 10 - ZORTEP⁴⁴ do complexo



TABELA 05 - Parâmetros cristalográficos do complexo (2).

Fórmula Empírica	$C_{71} H_{84} Cl_2 N_{10} Ni_4 O_{22}$
Massa Molecular	1735,22 g mol ⁻¹
Sistema Cristalino	monoclínico
Grupo Espacial	P2 ₁ /c
Dimensões da cela unitária	a = 15,732(3) Å
	b = 22,379(4) Å, β = 98,88(3) °
	c = 24,128(5) Å
Volume	8393(3) Å ³
Z	4
Densidade calculada	1,373 g/cm ³
Coefficiente de Absorção	1,021 mm ⁻¹
F(000)	3608
Tamanho do cristal	0,50 x 0,23 x 0,20 mm
Temperatura	293(2) K
Radiação	MoKα
Comprimento de Onda	0,71073 Å
Intervalo de Theta	2,18 to 24,50°
Intervalo dos índices h, k, l	0 ≤ h ≤ 18, 0 ≤ k ≤ 26, -28 ≤ l ≤ 27
Reflexões medidas	14511
Reflexões independentes	13957 [R(int) = 0,0455]
Parâmetros refinados	975
Nº de restrições aplicadas	113
Correção de absorção	Psi scans
Máx. e min. de transmissão	0,96204 e 0,93221
Método de Refinamento	Mínimos quadrados de matriz completa em F ²
GOOF (F ²)	0,962
Índice final de R [I > 2σ (I)]	R1 = 0,0702, wR2 = 0,1617
Índices totais	R1 = 0,1998, wR2 = 0,1956
Densidade Eletrônica Residual	0,980 e -0,903 e.Å ⁻³

TABELA 06 Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações para o complexo (2)

Ni(1)-O(20)	2.026(5)	Ni(1')-O(1')-Ni(2')	129.3(2)
Ni(1)-O(2W)	2.067(5)	O(40)-Ni(2)-N(4)	90.8(2)
Ni(1)-N(32)	2.067(6)	N(52)-Ni(2)-N(4)	82.6(2)
Ni(1)-N(1)	2.077(6)	O(4W)-Ni(2)-O(1)	86.36(17)
Ni(1)-O(1)	2.120(4)	O(40)-Ni(2)-O(1)	95.95(18)
Ni(1)-O(60)	2.145(5)	N(52)-Ni(2)-O(1)	86.3(2)
Ni(2)-O(4W)	2.017(4)	N(4)-Ni(2)-O(1)	92.64(19)
Ni(2)-O(40)	2.034(5)	O(4W)-Ni(2)-O(3W)	88.13(18)
Ni(2)-N(52)	2.060(6)	O(40)-Ni(2)-O(3W)	87.26(19)
Ni(2)-N(4)	2.091(5)	N(52)-Ni(2)-O(3W)	91.2(2)
Ni(2)-O(1)	2.114(4)	N(4)-Ni(2)-O(3W)	92.7(2)
Ni(2)-O(3W)	2.198(5)	O(1)-Ni(2)-O(3W)	173.71(18)
O(60)-C(61)	1.252(9)	Ni(2)-O(1)-Ni(1)	125.0(2)
N(62)-C(61)	1.345(10)	O(60)-C(61)-N(63)	122.3(9)
N(63)-C(61)	1.340(10)	O(60)-C(61)-N(62)	121.2(8)
Ni(1')-O(20')	2.056(5)	N(63)-C(61)-N(62)	116.3(8)
Ni(1')-O(2W')	2.057(4)	O(20')-Ni(1')-O(2W')	93.9(2)
Ni(1')-O(1')	2.076(5)	O(20')-Ni(1')-O(1')	92.75(19)
Ni(1')-N(1')	2.077(6)	O(2W')-Ni(1')-O(1')	85.63(18)
Ni(1')-N(32')	2.114(7)	O(20')-Ni(1')-N(1')	90.2(2)
Ni(1')-O(1W')	2.141(5)	O(2W')-Ni(1')-N(1')	175.9(2)
Ni(2')-O(40')	2.006(5)	O(1')-Ni(1')-N(1')	94.1(2)
Ni(2')-O(4W')	2.036(5)	O(20')-Ni(1')-N(32')	172.3(2)
Ni(2')-N(4')	2.052(6)	O(2W')-Ni(1')-N(32')	93.6(2)
Ni(2')-N(52')	2.075(6)	O(1')-Ni(1')-N(32')	89.5(2)
Ni(2')-O(1')	2.101(5)	N(1')-Ni(1')-N(32')	82.3(3)
Ni(2')-O(3W')	2.138(5)	O(20')-Ni(1')-O(1W')	91.6(2)
O(20)-Ni(1)-O(2W)	89.02(19)	O(2W')-Ni(1')-O(1W')	88.25(19)
O(20)-Ni(1)-N(32)	173.4(2)	O(1')-Ni(1')-O(1W')	172.69(19)
O(2W)-Ni(1)-N(32)	97.6(2)	N(1')-Ni(1')-O(1W')	91.7(2)
O(20)-Ni(1)-N(1)	90.0(2)	N(32')-Ni(1')-O(1W')	86.9(2)
O(2W)-Ni(1)-N(1)	176.9(2)	O(40')-Ni(2')-O(4W')	88.3(2)
N(32)-Ni(1)-N(1)	83.4(2)	O(40')-Ni(2')-N(4')	92.5(2)
O(20)-Ni(1)-O(1)	94.99(18)	O(4W')-Ni(2')-N(4')	178.2(2)
O(2W)-Ni(1)-O(1)	90.18(18)	O(40')-Ni(2')-N(52')	176.2(3)
N(32)-Ni(1)-O(1)	85.16(19)	O(4W')-Ni(2')-N(52')	95.4(3)
N(1)-Ni(1)-O(1)	92.9(2)	N(4')-Ni(2')-N(52')	83.8(3)
O(20)-Ni(1)-O(60)	94.0(2)	O(40')-Ni(2')-O(1')	95.25(19)
O(2W)-Ni(1)-O(60)	85.4(2)	O(4W')-Ni(2')-O(1')	89.18(19)
N(32)-Ni(1)-O(60)	86.5(2)	N(4')-Ni(2')-O(1')	92.3(2)
N(1)-Ni(1)-O(60)	91.7(2)	N(52')-Ni(2')-O(1')	86.0(2)
O(1)-Ni(1)-O(60)	169.9(2)	O(40')-Ni(2')-O(3W')	88.6(2)
O(4W)-Ni(2)-O(40)	91.97(19)	O(4W')-Ni(2')-O(3W')	87.3(2)
O(4W)-Ni(2)-N(52)	94.7(2)	N(4')-Ni(2')-O(3W')	91.2(2)
O(40)-Ni(2)-N(52)	173.1(2)	N(52')-Ni(2')-O(3W')	90.4(2)
O(4W)-Ni(2)-N(4)	177.1(2)	O(1')-Ni(2')-O(3W')	174.6(2)

meridionais, os grupos terminais do ligante, ou seja nitrogênio amínicos, piridínicos e oxigênio fenólicos encontram-se em um arranjo facial. Os átomos de nitrogênio amínicos N1 e N4 ocupam posições apicais nos pseudo octaédros e se encontram *trans* aos grupos acetato coordenados de forma monodentada. Os átomos de nitrogênio piridínicos coordenam-se *trans* a moléculas de água. Com este arranjo para os átomos de nitrogênio, os átomos de oxigênio, dos fenóis terminais, coordenam-se *trans* à ponte fenolato.

O ângulo observado para Ni1-O1-Ni2 é de 131,16° e as distâncias Ni1-O1 e Ni2-O1 são 2,072 Å e 2,089 Å respectivamente.

Em cada sítio de níquel, o íon acetato que se encontra coordenado de forma monodentada, é estabilizado por fortes ligações de hidrogênio com o grupo fenol terminal coordenado na forma protonada. As distâncias O62...O20 e O72...O40 de 2,470 Å que se referem a “fenolatos” e “acetatos” respectivamente, indicam ligações de hidrogênio entre esses grupos ligantes. Esta constatação de grupos ligantes com caráter intermediário acetato/ácido acético e fenolato/fenol, coordenados aos sítios de Ni^{II}, foi importante para o entendimento do espectro de infravermelho do complexo (3) e se constitui um fato raro em química de coordenação.

TABELA 07 - Parâmetros cristalográficos do complexo (3).

Fórmula Empírica	C _{43,50} H _{55,50} ClN _{5,50} Ni ₂ O _{14,50}
Massa Molecular	1040,30 g mol ⁻¹
Sistema Cristalino	monoclínico
Grupo Espacial	P2 ₁ /n
Dimensões da cela unitária	a = 11,723(2) Å
	b = 19,571(4) Å, β = 102,74(3) °
	c = 22,065(5) Å
Volume	4937,8(16) Å ³
Z	4
Densidade calculada	1,399 g/cm ³
Coefficiente de Absorção	0,886 mm ⁻¹
F(000)	2176
Tamanho do cristal	0,53 x 0,50 x 0,50 mm
Temperatura	293(2) K
Radiação	MoKα
Comprimento de Onda	0,71073 Å
Intervalo de Theta	2,74 to 25,00°
Intervalo dos índices h, k, l	0 ≤ h ≤ 13, 0 ≤ k ≤ 23, -26 ≤ l ≤ 25
Reflexões medidas	9134
Reflexões independentes	8680 [R(int) = 0,0332]
Parâmetros refinados	639
Nº de restrições aplicadas	192
Correção de absorção	Psi scans
Máx. e min. de transmissão	0,96142 e 0,89560
Método de Refinamento	Mínimos quadrados de matriz completa em F ²
GOOF (F ²)	1,129
Índice final de R [I > 2σ (I)]	R1 = 0,0639, wR2 = 0,1860
Índices totais	R1 = 0,1524, wR2 = 0,2218
Densidade Eletrônica Residual	0,681 e -0,766 e.Å ⁻³

TABELA 08 - Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações para o complexo (3).

Ni(1)-O(1W)	2.050(4)
Ni(1)-N(32)	2.061(5)
Ni(1)-O(1)	2.072(4)
Ni(1)-O(20)	2.084(4)
Ni(1)-O(61)	2.087(4)
Ni(1)-N(1)	2.097(5)
Ni(2)-N(52)	2.053(5)
Ni(2)-O(2W)	2.057(4)
Ni(2)-O(40)	2.081(4)
Ni(2)-O(1)	2.089(4)
Ni(2)-N(4)	2.095(5)
Ni(2)-O(71)	2.113(4)
O(1W)-Ni(1)-N(32)	173.3(2)
O(1W)-Ni(1)-O(1)	86.09(16)
N(32)-Ni(1)-O(1)	89.26(18)
O(1W)-Ni(1)-O(20)	86.13(18)
N(32)-Ni(1)-O(20)	98.7(2)
O(1)-Ni(1)-O(20)	171.97(17)
O(1W)-Ni(1)-O(61)	92.67(19)
N(32)-Ni(1)-O(61)	92.38(19)
O(1)-Ni(1)-O(61)	92.65(16)
O(20)-Ni(1)-O(61)	85.78(17)
O(1W)-Ni(1)-N(1)	93.65(18)
N(32)-Ni(1)-N(1)	82.02(19)
O(1)-Ni(1)-N(1)	96.12(17)
O(20)-Ni(1)-N(1)	86.31(18)
O(61)-Ni(1)-N(1)	169.52(18)
N(52)-Ni(2)-O(2W)	173.10(19)
N(52)-Ni(2)-O(40)	98.4(2)
O(2W)-Ni(2)-O(40)	86.28(19)
N(52)-Ni(2)-O(1)	87.51(17)
O(2W)-Ni(2)-O(1)	87.87(16)
O(40)-Ni(2)-O(1)	174.02(19)
N(52)-Ni(2)-N(4)	82.4(2)
O(2W)-Ni(2)-N(4)	92.93(19)
O(40)-Ni(2)-N(4)	86.29(18)
O(1)-Ni(2)-N(4)	95.22(17)
N(52)-Ni(2)-O(71)	92.32(19)
O(2W)-Ni(2)-O(71)	93.13(17)
O(40)-Ni(2)-O(71)	84.98(16)
O(1)-Ni(2)-O(71)	94.15(15)
N(4)-Ni(2)-O(71)	169.02(18)
Ni(1)-O(1)-Ni(2)	131.16(19)

4.2.5.4 - Estrutura cristalina do complexo

 $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BPPMP})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{OAc} \cdot 1\text{DMF} \cdot 0,75\text{H}_2\text{O} = \text{Complexo (4)}$

A estrutura de raios X do complexo (4) revelou a presença do cátion $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BPPMP})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, ânions acetato e os solventes de cristalização DMF e água. A estrutura do complexo está apresentada na figura 12. Os dados cristalográficos e comprimentos e ângulos de ligações estão resumidos nas tabelas 09 e 10.

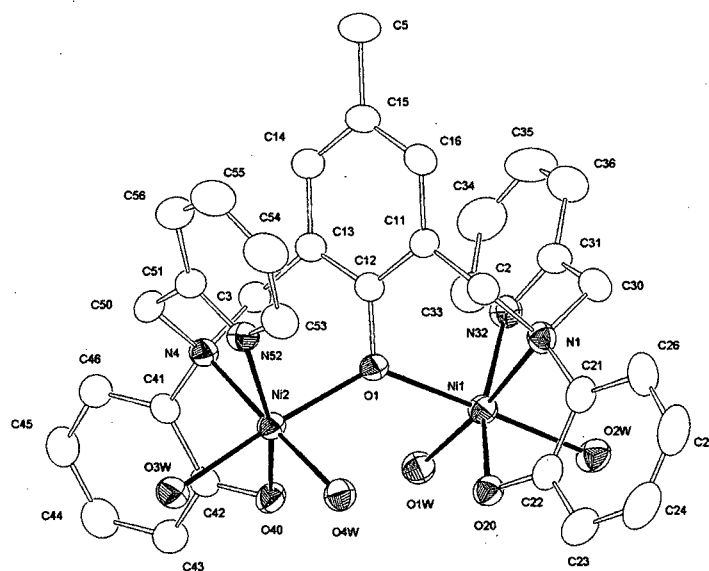


FIGURA 12 - ZORTEP⁴⁴ do cátion $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BPPMP})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$.

Os dois íons Ni^{II} estão em um ambiente pseudo octaédrico ligados pelo átomo de oxigênio da ponte μ -fenolato do ligante BPPMP^{3-} . A esfera de coordenação é completada pelos átomos de nitrogênio piridínicos, *trans* aos oxigênios fenólicos, nitrogênios amínicos, *trans* a moléculas de água e moléculas de água *trans* à ponte fenolato. Como observado para os complexos (1) e (2) no complexo (4) os braços do ligante BPPMP^{3-} , do mesmo modo que os braços do ligante BBPMP^{3-} adotam uma coordenação meridional.

Desse modo, comparando as estruturas dos complexos (1), (2) e (4), pode-se notar que a falta de um grupo metilênico em cada braço do ligante BPPMP³⁻, em relação ao ligante BBPMP³⁻ não influencia no modo de coordenação dos fenolatos terminais. Pela análise das estruturas, em BBPMP³⁻ os fenolatos terminais formam anéis de seis membros, enquanto que os fenolatos em BPPMP³⁻ formam anéis de cinco membros.

Os ângulos de ligações, dos planos equatoriais, dos dois sítios metálicos distanciam-se mais da ortogonalidade daqueles observados para o complexo (1). O ângulo médio formado entre N_{amínico}-Ni-O_{fenol} (81,60°), é significativamente menor que o ângulo observado no complexo (1) (91,46°). Esta diminuição no ângulo estaria relacionada a uma maior tensão proporcionada pelo anel de cinco membros no complexo [Ni₂^{II}(BPPMP)(H₂O)₄]⁺.

TABELA 09 - Parâmetros cristalográficos do complexo (4).

Fórmula Empírica	$C_{38} H_{48,50} N_5 Ni_2 O_{10,75}$
Massa Molecular	864,74 g mol ⁻¹
Sistema Cristalino	triclínico
Grupo Espacial	$P\bar{1}$
Dimensões da cela unitária	a = 12,170(2) Å, $\alpha = 66,46(3)^\circ$ b = 12,934(3) Å, $\beta = 85,71(3)^\circ$ c = 14,112(3) Å, $\gamma = 79,46(3)^\circ$
Volume	2001,9(7) Å ³
Z	2
Densidade calculada	1,435 g/cm ³
Coefficiente de Absorção	1,004 mm ⁻¹
F(000)	907
Tamanho do cristal	0,36 x 0,36 x 0,30 mm
Temperatura	293(2) K
Radiação	MoK α
Comprimento de Onda	0,71073 Å
Intervalo de Theta	2,63 to 25,17°
Intervalo dos índices h, k, l	-14 ≤ h ≤ 14, -14 ≤ k ≤ 15, 0 ≤ l ≤ 16
Reflexões medidas	7501
Reflexões independentes	7184 [R(int) = 0,0212]
Parâmetros refinados	545
Nº de restrições aplicadas	3
Correção de absorção	Psi scans
Máx. e min. de transmissão	0,95732 e 0,90483
Método de Refinamento	Mínimos quadrados de matriz completa em F ²
GOOF (F ²)	1,013
Índice final de R [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0380, wR2 = 0,0948
Índices totais	R1 = 0,0699, wR2 = 0,1067
Densidade Eletrônica Residual	0,749 e -0,471 e.Å ⁻³

TABELA 10 - Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações para o complexo (4).

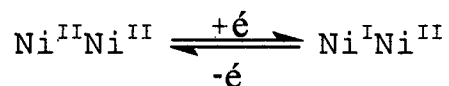
Ni(1)-O(20)	2.030(2)
Ni(1)-O(1W)	2.039(2)
Ni(1)-O(1)	2.069(2)
Ni(1)-N(32)	2.071(3)
Ni(1)-N(1)	2.110(3)
Ni(1)-O(2W)	2.131(2)
Ni(2)-O(4W)	2.041(2)
Ni(2)-O(40)	2.052(2)
Ni(2)-O(1)	2.067(2)
Ni(2)-N(52)	2.079(3)
Ni(2)-N(4)	2.104(3)
Ni(2)-O(3W)	2.140(2)
O(20)-Ni(1)-O(1W)	102.95(9)
O(20)-Ni(1)-O(1)	92.12(8)
O(1W)-Ni(1)-O(1)	84.55(9)
O(20)-Ni(1)-N(32)	162.25(10)
O(1W)-Ni(1)-N(32)	94.04(10)
O(1)-Ni(1)-N(32)	94.59(9)
O(20)-Ni(1)-N(1)	81.83(10)
O(1W)-Ni(1)-N(1)	173.43(9)
O(1)-Ni(1)-N(1)	90.83(9)
N(32)-Ni(1)-N(1)	81.65(11)
O(20)-Ni(1)-O(2W)	88.21(9)
O(1W)-Ni(1)-O(2W)	93.28(9)
O(1)-Ni(1)-O(2W)	177.83(8)
N(32)-Ni(1)-O(2W)	85.72(10)
N(1)-Ni(1)-O(2W)	91.34(10)
O(4W)-Ni(2)-O(40)	99.32(9)
O(4W)-Ni(2)-O(1)	86.94(9)
O(40)-Ni(2)-O(1)	94.09(8)
O(4W)-Ni(2)-N(52)	98.00(10)
O(40)-Ni(2)-N(52)	162.09(9)
O(1)-Ni(2)-N(52)	91.33(9)
O(4W)-Ni(2)-N(4)	178.14(9)
O(40)-Ni(2)-N(4)	81.36(10)
O(1)-Ni(2)-N(4)	91.29(9)
N(52)-Ni(2)-N(4)	81.47(10)
O(4W)-Ni(2)-O(3W)	86.77(9)
O(40)-Ni(2)-O(3W)	88.37(9)
O(1)-Ni(2)-O(3W)	173.54(8)
N(52)-Ni(2)-O(3W)	88.10(10)
N(4)-Ni(2)-O(3W)	94.99(9)
Ni(2)-O(1)-Ni(1)	131.78(10)

Os complexos (1), (2), (3) e (4) apresentam distâncias de ligação Ni1-Ni2 iguais a 3,790 Å, 3,755 Å, 3,789 Å e 3,775 Å respectivamente que são comparáveis a distância entre os dois sítios de Ni^{II} (3,5 Å) encontrada na urease da bactéria *Klebsiella aerogenes*.¹⁶ Outras comparações, ou seja entre os parâmetros cristalográficos dos complexos modelos e os da enzima ficariam prejudicados tendo em vista a incerteza na medida de dados em um cristal de proteína.

4.2.6 - Eletroquímica

As propriedades redox dos compostos (1), (2), e (3) foram investigadas através da técnica de voltametria cíclica .

Os voltamogramas cíclicos, em diferentes velocidades obtidos para o ligante H₃BBPMP e para os complexos (1), (2) e (3) estão apresentados nas figuras 13, 14, 15 e 16. Pode-se observar, por comparações, que os complexos (1) e (2) são eletroquimicamente inativos, pois os processos redox observados na região anódica estão relacionados a acoplamentos irreversíveis no ligante. O complexo (3) apresenta um comportamento, na região catódica, quase reversível ($E_{1/2} \approx -0,99$ V vs Fc⁺/Fc), podendo-se relacionar com o seguinte processo redox:



Este dado não pode ser comparado ao valor do potencial redox da enzima, pois o mesmo não encontra-se disponível na literatura.

A quase reversibilidade eletroquímica verificada para o complexo (3) estaria relacionada a estabilidade da unidade estrutural (Ni-fenolato...H...acetato), que não existe nos complexos (1) e (2).

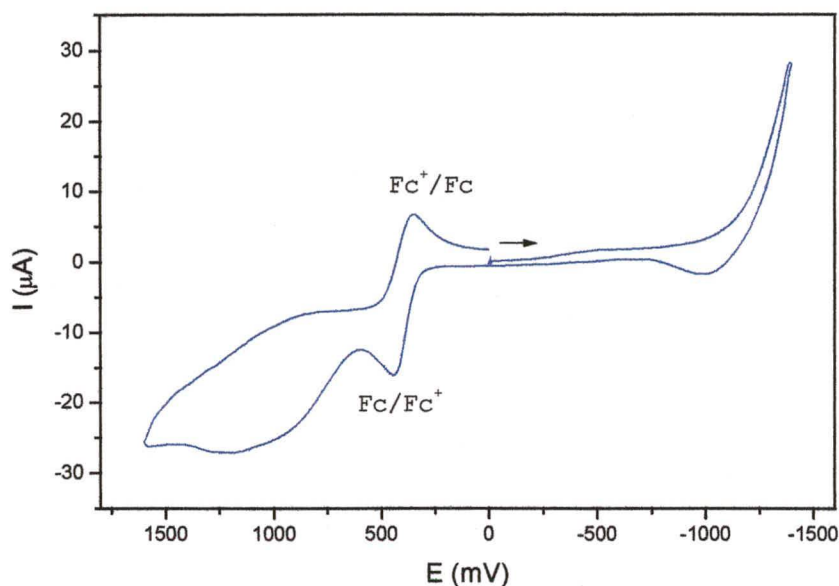


FIGURA 13 - Voltamograma cíclico do ligante H₃BBPMP em CH₃CN, TBAPF₆ (0,1 mol.L⁻¹) e ferroceno como padrão interno. Eletrodos: trabalho-platina; referência-Ag/AgCl; auxiliar-fio de platina, velocidade de varredura: 100 mV.s⁻¹.

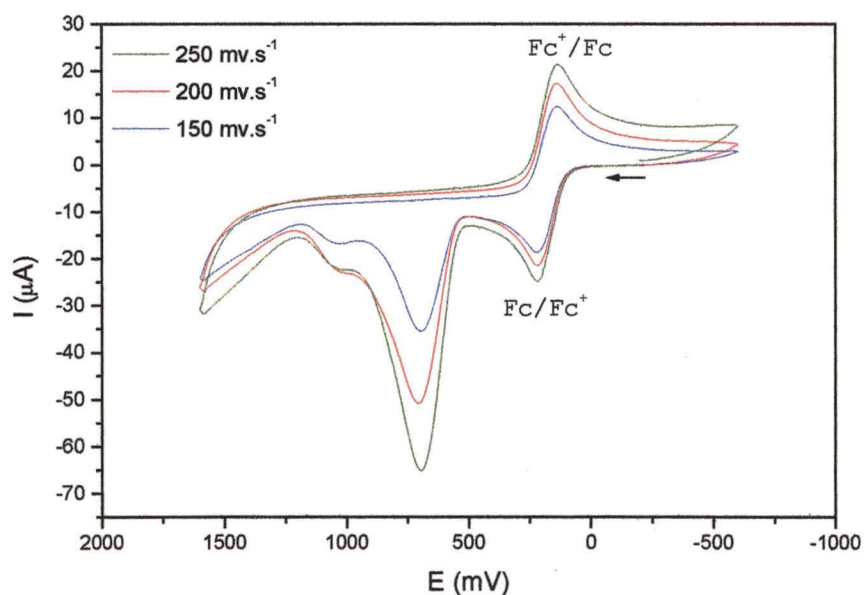


FIGURA 14 - Voltamogramas cíclicos do complexo (1), em velocidades de varredura 150, 200 e 250 mV.s⁻¹, em CH₃CN, TBAPF₆ (0,1 mol.L⁻¹) e ferroceno como padrão interno. Eletrodos: trabalho-platina; referência-Ag/AgCl; auxiliar-fio de platina.

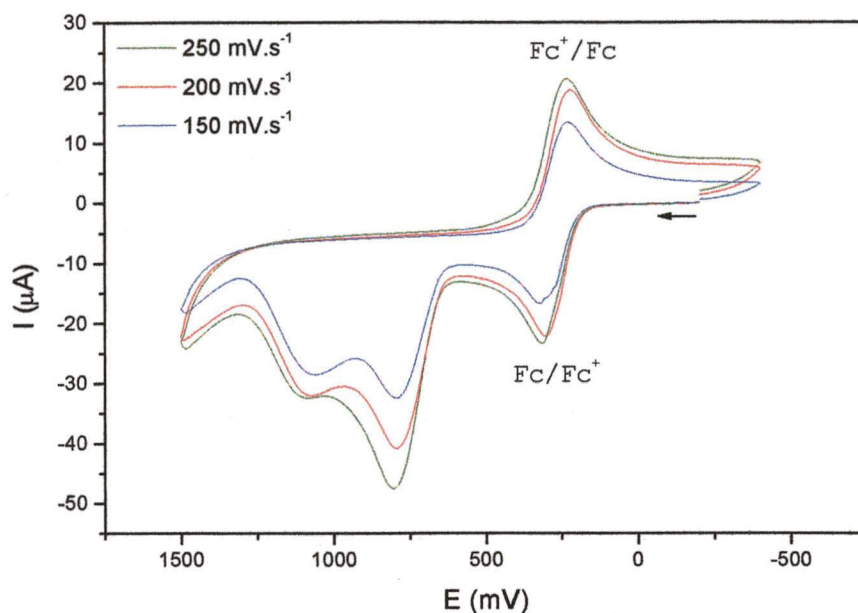


FIGURA 15 - Voltamogramas cíclicos do complexo (2), em velocidades de varredura 150, 200 e 250 mV.s^{-1} , em CH_3CN , TBAPF_6 ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) e ferroceno como padrão interno. Eletrodos: trabalho-platina; referência-Ag/AgCl; auxiliar-fio de platina.

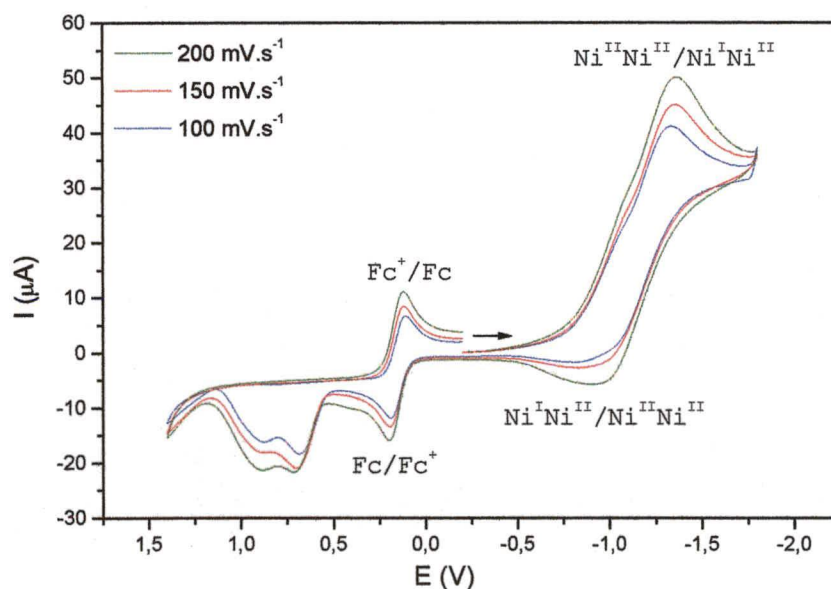


FIGURA 16 - Voltamogramas cíclicos do complexo (3), em velocidades de varredura 100, 150 e 200 mV.s^{-1} , em CH_3CN , TBAPF_6 ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) e ferroceno como padrão interno. Eletrodos: trabalho-platina; referência-Ag/AgCl; auxiliar-fio de platina.

O complexo (4), devido a pouca solubilidade em CH_3CN não teve o seu voltamograma cíclico registrado. Entretanto, por comparação da sua estrutura com a estrutura do complexo (1) pode-se inferir o mesmo comportamento eletroquímico.

4.2.7 - Espectroscopia eletrônica

Os espectros eletrônicos dos complexos (1), (2), (3) e (4) apresentam bandas de absorção, na faixa de 400-1100 nm, conforme apresentados nas figuras 17, 18, 19 e 20.

As propriedades espectrais dos quatro compostos e da urease estão resumidos na tabela 11.

Tabela 11 - Dados de espectroscopia eletrônica dos complexos (1), (2), (3) e (4) e da Urease.

Complexo	$\lambda_{\text{máx}}$, nm ; (ϵ , $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
(1) ^a	600 (25); 760 (21); 916 (47)
(2) ^a	614 (35); 760 (25); 936 (65)
(3) ^a	607 (16); 764 (10); 960 (26)
(4) ^b	634 (26); 765 (14); 1004 (46)
Urease ¹	407 (ombro); 745 (46); 910 (14); 1060 (10)

Solventes: a CH_3CN ; b MeOH

Compostos de Ni^{II} (configuração d^8) em um ambiente octaédrico regular, geralmente apresentam três transições d-d permitidas por spin nas regiões de 1250-800, 830-500 e 520-350 nm com coeficientes de extinção menores que $30 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.⁴⁶ Essas

bandas são atribuídas às transições ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ (F), ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (F) e ${}^3T_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (P). Bandas proibidas por spin também podem ser observadas, como a banda atribuída à transição ${}^3A_{2g}$ (F) \rightarrow 1E_g (D) que encontra-se próxima a segunda transição permitida por spin.

Os espectros de absorção eletrônica dos compostos (1), (2), (3) e (4), (FIG.17-20), apresentam três bandas d-d consistentes com um ambiente octaédrico para os dois íons Ni^{II} .

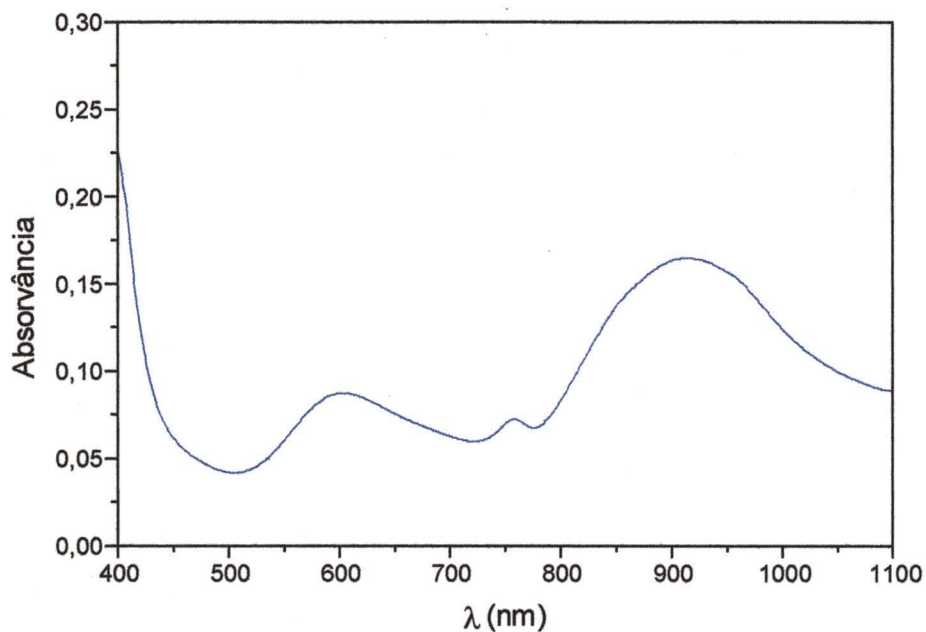


FIGURA 17 - Espectro eletrônico do complexo (1) em CH_3CN , $3,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

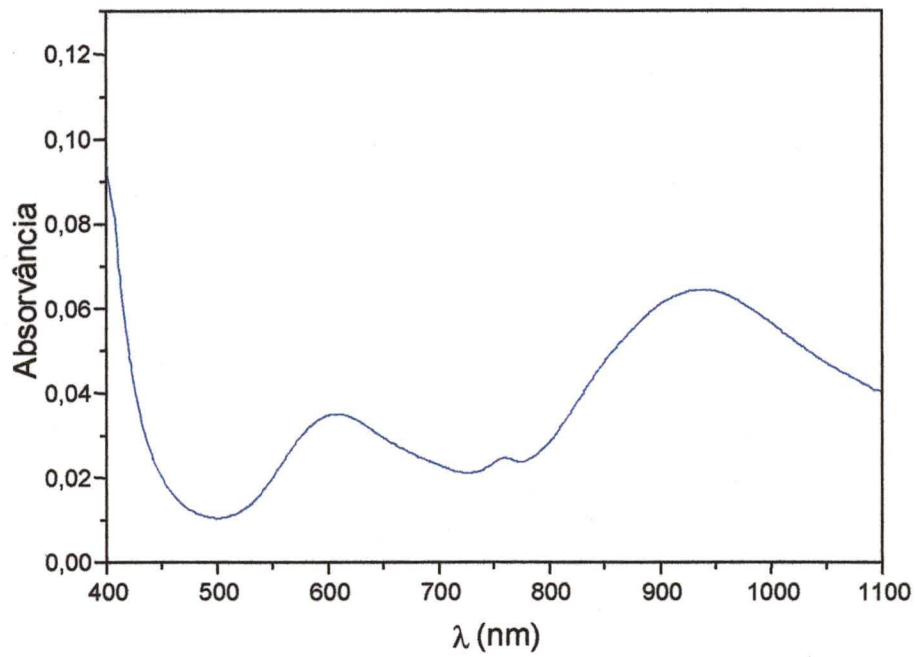


FIGURA 18 - Espectro eletrônico do complexo (2) em CH₃CN, 1×10^{-3} mol.L⁻¹.

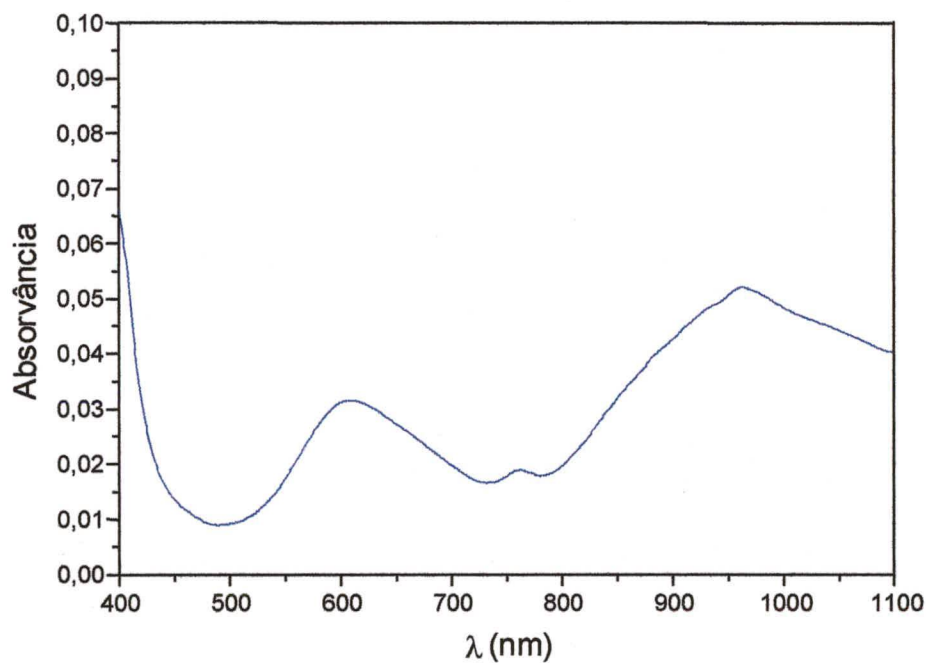


FIGURA 19 - Espectro eletrônico do complexo (3) em CH₃CN, 1×10^{-3} mol.L⁻¹.

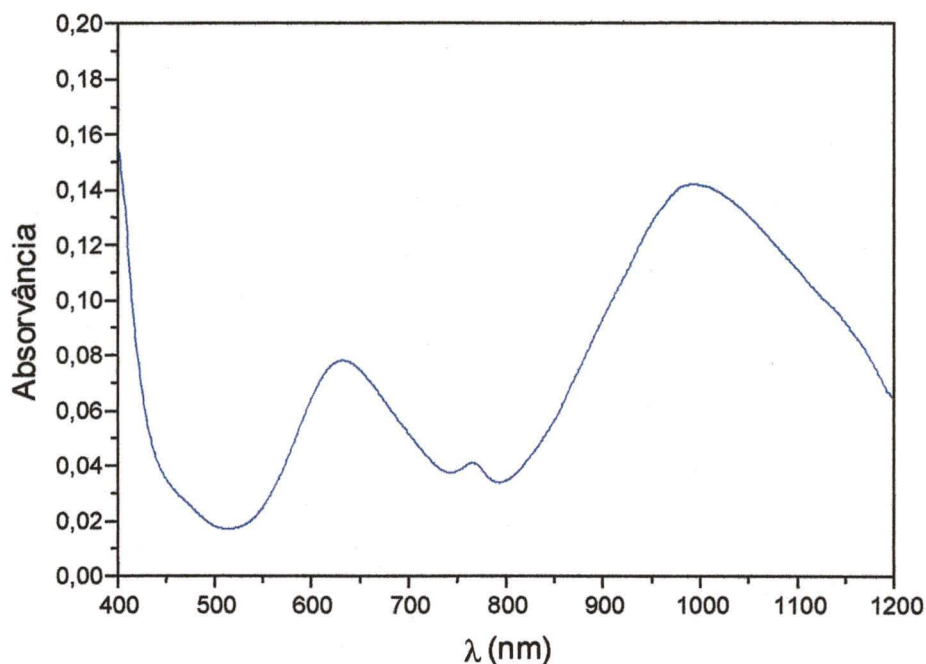


FIGURA 20 - Espectro eletrônico do complexo (4) em CH₃OH, 3×10^{-3} mol.L⁻¹.

Todos os complexos apresentam duas bandas largas observadas nas regiões \approx 600 e 950 nm, as quais são atribuídas às transições ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ e ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ respectivamente.⁴⁷ Uma banda fraca é também observada à \approx 760 nm, devido a transição proibida por spin ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^1E_g(D)$.

A transição d-d permitida por spin de maior energia, esperada para complexos octaédricos de níquel (II), não foi observada para os complexos estudados, provavelmente se encontra na região UV do espectro. Segundo Barefield et al.⁴⁸ o não aparecimento desta banda ocorre devido a presença de fortes absorções na região de 390 – 310 nm, com elevados coeficientes de absorvidade molar atribuídas a transições envolvendo Ni (II) e ligantes piridina, estando relacionada a processos de transferência

de carga. Outra possibilidade, estaria relacionada a transição $\pi-\pi^*$, nesta região do espectro, relacionadas com os ligantes BBPMP³⁻⁴⁴ e BPPMP³⁻.

O espectro de absorção da urease é caracterizado por quatro bandas em 407, 745, 910 e 1060 nm. Assim, os quatro compostos de níquel descritos neste trabalho, não apresentam propriedades cromofóricas próximas às encontradas na enzima. Conforme as análises dos complexos modelos, ambos os sítios de Ni^{II} se encontram hexacoordenados enquanto que a estrutura da urease da bactéria *Klebsiella aerogenes*¹⁶, demonstrou um número de coordenação 5 em um dos sítios de níquel e coordenação 4 no outro sítio de Ni^{II}.

5 - CONCLUSÕES

✓ Foram sintetizados e caracterizados quatro novos complexos binucleares, modelos para o sítio ativo das ureases: (1) $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BBPMP})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{ClO}_4$; (2) $[\{\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BBPMP})(\text{H}_2\text{O})_3((\text{NH}_2)_2\text{CO})\}[\text{ClO}_4]]\{\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BBPMP})(\text{H}_2\text{O})_4[\text{ClO}_4]\}$; (3) $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{H}_2\text{BBPMP})(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4$; (4) $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BPPMP})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{OAc}$.

✓ O complexo (1) demonstrou sofrer reação de substituição de uma molécula de água por uréia, em apenas um dos sítios de Ni^{II} . Este é um dado relevante e elege o complexo como modelo para a interação entre o sítio ativo da enzima com o substrato.

✓ Os complexos (1), (2) e (4) exibem coordenação meridional dos ligantes binucleantes BBPMP^{3-} e BPPMP^{3-} em volta dos sítios de Ni^{II} , enquanto que no complexo (3) essa coordenação é do tipo facial.

✓ Dos complexos sintetizados, apenas o complexo (3) apresentou atividade eletroquímica ($E_{1/2} \approx -0,99$ V vs. Fc^+/Fc). Entretanto este dado não pode ser comparado ao valor do potencial redox da enzima, pois o mesmo não encontra-se disponível na literatura.

✓ Os espectros eletrônicos, dos complexos sintetizados, quando comparados ao espectro eletrônico da urease, demonstraram que esta série de análogos sintéticos não simulam as propriedades do cromóforo da enzima. Conforme foi apresentado na

introdução, a estrutura da enzima exhibe dois sítios de Ni^{II} em ambientes de coordenação diferentes entre si, ou seja um deles apresenta simetria bipirâmide trigonal e o outro sítio simetria pseudo tetraédrica, enquanto que nos complexos (1), (2), (3) e (4) as coordenações são do tipo octaédricas.

✓ Em nosso ponto de vista este trabalho representa um grande esforço no sentido do desenvolvimento de modelos para o sítio ativo das ureases.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- HALCROW, M., CHRISTOU, G. Biomimetic Chemistry of Nickel. **Chem. Rev.**, v. 94, p. 2421-2481, 1994.
- 2- DIXON, N. E., GAZZOLA, C., BLAKELEY, R. L. et al. Metalloenzymes. Simple Biological Role for Nickel. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 97, p. 4131-4133, 1975.
- 3- VOLBEDA, A., CHARON, M. H., PIRAS, C. et al. Crystal Structure of the Nickel-iron Hydrogenase from *Desulfovibrio gigas*. **Nature**, v. 373, p. 580-587, 1995.
- 4- STAVROPOULOS, P., MUETTERTUS, M. C., CARRIE, M. et al. Structural and Reaction Chemistry of Nickel Complexes in Relation to Carbon Monoxide Dehydrogenase: a Reaction System Simulating Acetyl-Coenzyme A Synthase Activity. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 113, p. 8485-8492, 1991.
- 5- BERKESSEL, A. Methyl-Coenzyme M Redutase: Model Studies on Pentadentate Nickel Complexes and a Hypothetical Mechanism. **Bioorg. Chem.**, v. 19, p. 101-115, 1991.
- 6- BLAKELEY, R. L., ZERNER, B. Jack bean Urease: The First Nickel Enzyme. **J. Mol. Cat.**, v. 23, p. 263-292, 1984.
- 7- BLAKELEY, R. L., TRESTON, A. ANDREWS, R.K., et al. Nickel (II) – Promoted Ethanolysis and Hydrolysis of N - (2-pyridilmethyl) urea. A Model for Urease. **J. Am. Chem. Soc.**, v.1014, p. 612-614, 1982.
- 8- SUMNER, J.B. The Isolation and Crystallization of the Enzyme Urease. **J. Biol. Chem.**, v. 69, p-135-141, 1926.
- 9- DIXON, N. E., GAZZOLA, C., WATTERS, J.J. et al. Inhibition of Jack Bean Urease (E.C 3.5.1.5) by Acetohydroxamic Acid and by Phosphoramidate. An Equivalent Weight for Urease. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 97, p. 4130-4131, 1975.
- 10- KOLODZIEJ, A. F. The Chemistry of Nickel Containing Enzymes. In: KARLIN, K. D. **Progress in Inorganic Chemistry**. New York: John Wiley & Sons, 1994. v. 41, p. 493-597.
- 11- MOBLEY, H. L. T., HAUSINGER, R. P. Microbial Ureasas – Significance, Regulation , and Molecular Characterization. **Microbiol. Rev.**, v. 53, p. 85-108, 1989.
- 12- HASNAIN, S. S., PIGGOTT, B. An EXAFS Study of Jack bean Urease, a Nickel Metalloenzyme. **Biochem. Biophys. Res. Commun.**, v. 112, p. 279-283, 1983.
- 13- ALAGNA, L., HASNAIN, S. S., WILLIAMS, D. J. The Nickel Ion Environment in Jack bean Urease. **Biochem. J.**, v. 220, p. 591-595, 1984.

- 14- WICOX, D. E., CLARK, P. Magnetic Properties of the Nickel Enzymes Urease, Nickel – Substituted Carboxipeptidase A, and Nickel – Substituted Carbonic Anhydrase. **Inorg. Chem.**, v. 28, p. 1326-1333, 1989.
- 15- FINNEGAN, M. G., KOWAL, A. T., WERTH, M. T. et al. Variable Temperature Magnetic Circular Dichroism Spectroscopic as a Probe of the Electronic and Magnetic Properties of Nickel in Jack bean Urease. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 113, p- 4030-4032, 1991.
- 16- DAY, E. P., PETERSON, J., SENDOVA, M. S. et al. Saturation Magnetization of Ureasases from *Klebsiella aerogenes* and Jack bean – No evidence for Exchange Coupling between the Two Active Site Nickel Ions in the Native Enzymes. **Inorg. Chem.**, v. 32, p. 634-638, 1993.
- 17- CLARK, P. A., WILCOX, D. E., SCOTT, R. A. X – Ray Absorption Spectroscopic Evidence for Binding of the Competitive Inhibitor 2-mercaptoethanol to the Nickel Sites of Jack bean Urease. A new Ni – Ni Interaction in the Inhibited Enzyme. **Inorg. Chem.**, v. 29, p. 579-581, 1990.
- 18- KARPLUS, P. A., JABRI, E., CARR, M. B. et al. The Crystal Structure of Urease from *Klebsiella aerogenes*. **Science**, v. 268, p. 998-1004, 1995.
- 19- LIPPARD, S. J. At Last – The Crystal Structure of Urease. **Science**, v. 268, p. 996-997, 1995.
- 20- KOGA, T., FURUTACHI, H., NAKAMURA, H. et al. Dinuclear Nickel (II) Complexes of Phenol-Based “End – Off ” Compartmental Ligands and Their Urea Adducts Relevant to the Urease Active Site. **Inorg. Chem.**, v. 37, p. 989-996, 1998.
- 21- BUCHANAN, R. M., MASHUTA, M. S., OBERHAUSEN, K. J. et al. Active Site Model of Urease: Syntheses, Structure and Properties of a Binuclear Ni(II) Complex Containing a Polymidazole Ligand. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 111, p. 4497-4498, 1989.
- 22- VOLKMER, D., HORSTMANN, A., GRIESSAR, K. et al. $[\text{Ni}_2(\text{ppepO})(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2(\text{CH}_3\text{COOH})]\text{ClO}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$: Synthesis and Characterization of an Asymmetric Dinuclear Ni(II) Complex Showing Unusual Coordination Behavior with Relevance to the Active site of Urease. **Inorg. Chem.**, v. 35, p. 1132-1135, 1996.
- 23- VOLKMER, D., HOMMERICH, B., GRIESSAR, K. et al. Dinuclear Nickel(II) Complexes as Models for the Active Site of Urease. **Inorg. Chem.**, v. 35, p. 3792-3803, 1996.

- 24- WAGES, H. E., TAFT, K. L., LIPPARD, S. J. et al. $[\text{Ni}_2(\text{OAc})_3(\text{urea})(\text{tmen})_2](\text{OTf})$ and $[\text{Ni}(\text{OAc})(\text{urea})_2(\text{tmen})](\text{OTf})$, Model Complexes for the Enzyme Urease. **Inorg. Chem.**, v. 32, p. 4985-4987, 1993.
- 25- YAMAGUCHI, K., KOSHINO, S., AKAGI, F. et al. Structures and Catalytic Activities of Carboxylate – Bridged Dinickel (II) Complexes as Models for the Metal center of Urease. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 119, p. 5752-5753, 1997.
- 26- YOZUMI, S., FURUTACHI, H., OHBA, M. et al. Dinuclear Nickel (II) Complexes of an Unsymmetric “End – Off ” Compartmental Ligand: Conversion of Urea into Cyanate at a Dinuclear Nickel Core. **Inorg. Chem.**, v. 37, p. 6281-6287, 1998.
- 27- CHAUDHURI, P., KUPPERS, H. J., WIEGHARDT, K. et al. Synthesis, Magnetic Properties, Redox Behavior, and Crystal Structure of the Bridged Binuclear Nickel (II) Complex $[\text{Ni}_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2\text{L}_2]\text{ClO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. **J. Chem. Soc. Dalton Trans.**, (5) p. 1367-1370, 1988.
- 28- KYRIAKIDOU, F., PANAGIOTOPOULOS, A., PERLEPES, S. P. et al. Preparation and Characterization of Trans $[\text{Ni}(\text{ONO}_2)_2(\text{LH}_2)_2]$; The First Structural Determination of a Complex Containing the New Ligand N, N'-bis(2-pyridil)urea (LH₂). **Polyhedron**, v. 15, p. 1031-1034, 1996.
- 29- RAY, D., MUKHOPADHYAY, S. Synthesis and Characterization of a Dinickel Model Complex for the Enzyme Urease. **Ind. J. Chem.**, v. 34 A, p. 466-468, 1995.
- 30- PECORARO, V. L., STEMMLER, A. J., KAMPF, J. W. et al. A Model for the Inhibition of Urease by hidroxamates. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 117, p. 6368-6369, 1995.
- 31- HOSAKAWA, Y., YAMANE, H., NAKAO, Y. et al. Synthesis, Structure and Characterization of Dinuclear Nickel (II) complexes Containing the Derivatives of N, N, N', N'- Tetrakis-[(2-benzimidazolyl)methyl] – 2- hidroxy – 1,3-diaminopropano and an Acetate or Propionate Ion. **Inorg. Chim. Acta**, v. 283, p. 118-123, 1998.
- 32- VOLKMER, D., KREBS, B., HOMMERICH, B. et al. Model Complex for Ureases: A Dinickel (II) Complex with a Novel Asymmetric ligand and Comparative Kinetic Studies on Catalytically Active Zinc, Cobalt, and Nickel Complexes. **Z. Anorg. Allg. Chem.**, v. 625, p. 75-82, 1999.
- 33- NEVES, A., De BRITO, M. A., VENCATO, I. et al. $\text{Fe}^{\text{III}} \text{Fe}^{\text{III}}$ and $\text{Fe}^{\text{II}} \text{Fe}^{\text{III}}$ Complexes as Synthetic Analogues for the Oxidized and Reduced Forms of Purple Acid Phosphatases. **Inorg. Chem.**, v. 35, p. 2360-2368, 1996.

- 34-PITT, C. G., BAO, Y., THOMPSON, J., et al. Esters and Lactones of Phenolic Amino Carboxylic Acids: Produgs for Iron Chelation. **J. Med. Chem.**, v. 29, p. 1231-1237, 1986.
- 35-BOROVNIK, A. S., PAPAETHYMION, V., TAYLOR, L. F. et al. Models for Iron -Oxo Proteins. Structure and Properties of $\text{Fe}^{\text{II}} \text{Fe}^{\text{III}}$, $\text{Zn}^{\text{II}} \text{Fe}^{\text{III}}$ and $\text{Fe}^{\text{II}} \text{Ga}^{\text{III}}$ Complexes with (μ -phenoxo) bis (μ -carboxylato) Dimetal Cores. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 111, p. 6183-6195, 1989.
- 36-GAGNÉ, R. R., KOUAL, C. A., LISENSKY, G.C. Ferrocene as an Internal Standard for Electrochemical Measurements. **Inorg. Chem.**, v. 19, p. 2854-2855, 1980.
- 37-SHELDRICK, G. M. SHELXS-97. Program for the Solution of Crystal Structures. University of Gottingen, Germany, 1990.
- 38-SHELDRICK, G. M. SHELXL-97. Program for the Refinement of Crystal Structures. University of Gottingen, Germany, 1997.
- 39-NEVES, A., De BRITO, M. A., VENCATO, I. Synthesis, Structure & Properties of a New Binuclear Iron (III) Complex as a Model for the PAP. **Inorg. Chim. Acta**, v. 214, p. 5-8, 1993.
- 40-SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G.C. and MORRIL, T. C. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, New York, Ed. John Wiley & Sons, 1991, 91-131.
- 41-CAMPBELL, V. D., PARSONS, E. J. and PENNINETON, W. T. Diiron and Dicobalt Complexes of a Phenolate – Bridged Binucleating Ligand and Mixed Phenolate and Pyridine Podands. **Inorg. Chem.**, v. 32, p. 1773-1778, 1993.
- 42-NAKAMOTO, K. **Infrared of Inorganic and Coordination Compounds**, New York, Ed. John Wiley & Sons, 1970.
- 43-GEARY, W.J. Characterization of Coordination Compounds. **Coord. Chem. Rev.**, v. 7, p. 81-122, 1971.
- 44-ZSOLNAI, L., PRITZKOW, H. and HUTTER, G. ZORTEP. An Interactive ORTEP Program University of Heidelberg, Germany, 1996.
- 45-De BRITO, M.A. **Análogos Sintéticos para a Estrutura do Sítio Ativo das Fosfatases Ácidas Púrpuras**. Florianópolis: UFSC, 1994. 74 p. Tese Dr.
- 46-LEVER, A. B. P. **Inorganic Electronic Spectroscopy**. New York, Elsevier, 1984.

- 47- TANABE and SUGANO, **J. Phys. Soc. Japan**, v. 9, 753, 1954.
- 48- BAREFIELD, K. E., FRANK, L. V., NURHAN, T. K. et al. Synthesis, Properties, and Electrochemical Studies of a Series of Nickel (II) Complexes with Related Macrocyclic Ligands of Varied Unsaturation. **Inorg. Chem.**, v. 11, p. 283-288, 1972.

APÊNDICES

Apêndice 1

Tabelas Cristalográficas suplementares do complexo



TABELA 12 – Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros isotrópicos equivalentes ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para o complexo $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BBPMP})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{ClO}_4$.

	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	6200(1)	2905(1)	1153(1)	45(1)
Ni(2)	4839(1)	3656(1)	-418(1)	39(1)
Ni(1')	-282(1)	8878(1)	4305(1)	37(1)
Ni(2')	1365(1)	7699(1)	5522(1)	46(1)
O(1)	5643(2)	2788(2)	202(2)	40(1)
O(1W)	6485(3)	3059(3)	2239(2)	72(1)
O(2W)	5043(2)	3613(2)	1487(2)	55(1)
O(3W)	4151(2)	4601(2)	-1110(2)	52(1)
O(4W)	5759(2)	4350(2)	-343(2)	51(1)
O(20)	6784(3)	3849(2)	734(2)	51(1)
O(40)	3996(2)	4060(2)	481(2)	43(1)
N(1)	7361(3)	2114(3)	858(3)	45(1)
N(4)	4019(3)	2883(3)	-575(2)	41(1)
N(32)	5772(3)	1875(3)	1622(2)	47(1)
N(52)	5545(3)	3210(3)	-1389(3)	49(1)
C(2)	7432(4)	1994(4)	53(3)	53(2)
C(3)	4207(4)	2119(3)	-104(3)	45(1)
C(5)	6441(5)	-245(4)	-937(4)	80(2)
C(11)	6705(4)	1633(3)	-135(3)	47(2)
C(12)	5827(4)	2068(3)	-53(3)	39(1)
C(13)	5164(4)	1703(3)	-240(3)	41(1)
C(14)	5359(4)	967(3)	-517(3)	52(2)
C(15)	6220(5)	552(4)	-613(3)	56(2)
C(16)	6869(4)	892(3)	-414(3)	52(2)
C(20)	8152(4)	2427(4)	985(4)	60(2)
C(21)	8311(4)	3175(4)	522(4)	58(2)
C(22)	7626(4)	3848(4)	451(4)	54(2)
C(23)	7867(5)	4511(4)	36(4)	69(2)
C(24)	8711(5)	4547(5)	-296(5)	95(3)
C(25)	9372(5)	3898(5)	-228(5)	106(3)
C(26)	9156(4)	3224(5)	170(5)	85(2)
C(30)	7327(4)	1358(4)	1319(4)	57(2)
C(31)	6396(4)	1211(4)	1563(3)	47(2)
C(33)	4940(4)	1785(4)	1897(3)	54(2)
C(34)	4711(5)	1069(4)	2123(4)	63(2)
C(35)	5344(5)	396(4)	2064(4)	74(2)
C(36)	6202(5)	472(4)	1771(4)	67(2)
C(40)	3063(4)	3244(4)	-397(3)	52(2)
C(41)	2794(4)	3373(3)	416(3)	49(2)
C(42)	3258(4)	3786(3)	790(3)	44(1)
C(43)	2937(4)	3924(4)	1522(4)	60(2)
C(44)	2180(5)	3637(4)	1889(4)	75(2)

C(45)	1742(5)	3223(4)	1518(5)	82(2)
C(46)	2045(4)	3095(4)	787(4)	67(2)
C(50)	4179(4)	2736(4)	-1376(3)	55(2)
C(51)	5144(4)	2718(4)	-1673(3)	52(2)
C(53)	6407(4)	3221(4)	-1629(4)	62(2)
C(54)	6873(5)	2744(5)	-2164(4)	77(2)
C(55)	6440(6)	2249(5)	-2461(4)	84(2)
C(56)	5568(5)	2243(4)	-2214(4)	72(2)
O(1')	624(2)	7851(2)	4614(2)	40(1)
O(1W')	-1116(2)	9971(2)	3944(2)	47(1)
O(2W')	681(2)	9483(2)	4453(2)	46(1)
O(3W')	1872(3)	7517(3)	6551(2)	79(1)
O(4W')	319(3)	8317(2)	6128(2)	58(1)
O(20')	-929(2)	9013(2)	5344(2)	42(1)
O(40')	1926(2)	8683(2)	5260(2)	45(1)
N(1')	-1171(3)	8219(3)	4050(2)	43(1)
N(4')	2452(3)	7000(3)	4963(3)	56(1)
N(32')	220(3)	8777(3)	3200(2)	45(1)
N(52')	926(4)	6638(3)	5761(3)	65(2)
C(2')	-880(4)	7357(3)	4270(4)	56(2)
C(3')	2398(4)	7079(4)	4147(3)	54(2)
C(5')	1134(6)	5567(5)	2511(5)	103(3)
C(11')	14(4)	7032(3)	3938(3)	48(2)
C(12')	745(4)	7257(3)	4182(3)	42(1)
C(13')	1593(4)	6851(3)	3939(3)	47(2)
C(14')	1690(5)	6288(4)	3427(4)	65(2)
C(15')	993(5)	6122(4)	3117(4)	64(2)
C(16')	176(5)	6478(4)	3412(4)	62(2)
C(20')	-2084(4)	8498(4)	4448(3)	56(2)
C(21')	-2153(4)	8356(3)	5275(3)	51(2)
C(22')	-1598(4)	8660(3)	5674(3)	46(2)
C(23')	-1761(4)	8573(4)	6451(3)	58(2)
C(24')	-2406(5)	8162(5)	6802(4)	78(2)
C(25')	-2919(5)	7846(5)	6423(5)	87(3)
C(26')	-2797(4)	7945(4)	5667(5)	73(2)
C(30')	-1191(4)	8351(4)	3242(3)	58(2)
C(31')	-282(4)	8443(4)	2837(3)	53(2)
C(33')	992(4)	8927(4)	2853(3)	54(2)
C(34')	1300(5)	8743(5)	2142(4)	78(2)
C(35')	797(6)	8377(5)	1780(4)	89(3)
C(36')	-7(5)	8207(5)	2130(4)	76(2)
C(40')	3284(4)	7258(4)	5074(4)	65(2)
C(41')	3374(4)	8067(4)	4715(4)	54(2)
C(42')	2703(4)	8724(3)	4829(3)	45(1)
C(43')	2837(4)	9458(4)	4454(3)	56(2)
C(44')	3616(5)	9536(4)	3991(4)	70(2)
C(45')	4276(5)	8887(5)	3888(4)	76(2)

C(46')	4152(4)	8169(5)	4239(4)	68(2)
C(50')	2443(5)	6179(4)	5287(4)	76(2)
C(51')	1518(6)	6019(4)	5508(4)	72(2)
C(53')	82(6)	6540(5)	5995(4)	80(2)
C(54')	-181(8)	5824(7)	5982(6)	123(4)
C(55')	423(9)	5201(6)	5734(7)	133(4)
C(56')	1271(8)	5285(5)	5493(6)	113(3)
Cl(1)	8167(2)	8701(1)	936(1)	90(1)
O(1P)	8467(7)	9379(6)	1037(7)	130(5)
O(1P')	8237(10)	9117(9)	1574(8)	88(6)
O(2P)	8932(5)	8199(5)	602(5)	180(3)
O(3P)	7652(8)	8902(7)	370(7)	179(6)
O(3P')	7216(8)	8804(10)	911(10)	106(7)
O(4P)	7882(7)	8221(6)	1504(6)	249(5)
Cl(2)	6589(2)	6416(2)	3834(2)	141(1)
O(5P)	6673(8)	5627(6)	3916(7)	270(6)
O(6P)	6078(10)	6661(9)	3313(8)	369(9)
O(7P)	7390(8)	6586(9)	3533(9)	377(10)
O(8P)	6324(12)	6713(10)	4447(8)	420(12)
O(1S)	4776(5)	4914(3)	2334(3)	116(2)
N(1S)	4568(5)	4576(4)	3542(3)	87(2)
C(1S)	4864(6)	4982(5)	2958(5)	93(3)
C(2S)	4733(10)	4683(9)	4272(6)	213(7)
C(3S)	4096(11)	3982(8)	3491(6)	231(9)
O(2S)	3196(5)	8230(5)	-3221(4)	156(4)
N(2S)	4015(5)	9090(4)	-3796(4)	82(2)
C(4S)	3303(7)	8917(6)	-3460(5)	106(3)
C(5S)	4759(8)	8526(8)	-3975(7)	197(7)
C(6S)	4088(8)	9889(7)	-4067(6)	163(5)
O(3S)	-454(4)	10776(3)	2682(3)	97(2)
N(3S)	134(4)	10760(3)	1482(3)	65(2)
C(7S)	-372(5)	10535(4)	2076(4)	67(2)
C(8S)	693(7)	11352(6)	1529(5)	137(4)
C(9S)	171(6)	10414(5)	784(4)	101(3)
O(4S)	2323(5)	6120(4)	-2590(4)	145(3)
N(4S)	1556(5)	5179(5)	-2069(4)	100(2)
C(10S)	2251(8)	5414(6)	-2376(6)	123(4)
C(11S)	776(9)	5746(10)	-1965(11)	263(10)
C(12S)	1507(8)	4360(7)	-1832(7)	195(7)
O(5W)	6444(4)	8512(4)	2767(4)	128(2)

TABELA 13 - Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações para o complexo $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BBPMP})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{ClO}_4$.

Ni(1)-O(2W)	2.020(4)	C(14)-C(15)	1.385(8)
Ni(1)-O(20)	2.031(4)	C(15)-C(16)	1.367(8)
Ni(1)-N(32)	2.064(5)	C(20)-C(21)	1.501(8)
Ni(1)-N(1)	2.081(5)	C(21)-C(26)	1.385(8)
Ni(1)-O(1)	2.099(3)	C(21)-C(22)	1.426(8)
Ni(1)-O(1W)	2.152(4)	C(22)-C(23)	1.380(8)
Ni(2)-O(40)	2.038(4)	C(23)-C(24)	1.367(9)
Ni(2)-O(4W)	2.054(4)	C(24)-C(25)	1.374(10)
Ni(2)-N(4)	2.075(4)	C(25)-C(26)	1.371(10)
Ni(2)-N(52)	2.084(5)	C(30)-C(31)	1.505(8)
Ni(2)-O(1)	2.105(3)	C(31)-C(36)	1.364(8)
Ni(2)-O(3W)	2.166(4)	C(33)-C(34)	1.351(8)
Ni(1')-O(20')	2.027(4)	C(34)-C(35)	1.373(9)
Ni(1')-O(2W')	2.039(3)	C(35)-C(36)	1.381(9)
Ni(1')-N(32')	2.066(5)	C(40)-C(41)	1.512(8)
Ni(1')-N(1')	2.074(4)	C(41)-C(46)	1.391(8)
Ni(1')-O(1')	2.123(4)	C(41)-C(42)	1.393(8)
Ni(1')-O(1W')	2.172(4)	C(42)-C(43)	1.385(8)
Ni(2')-O(4W')	2.014(4)	C(43)-C(44)	1.408(9)
Ni(2')-O(40')	2.028(4)	C(44)-C(45)	1.364(10)
Ni(2')-N(52')	2.050(5)	C(45)-C(46)	1.377(10)
Ni(2')-N(4')	2.079(5)	C(50)-C(51)	1.508(8)
Ni(2')-O(3W')	2.116(4)	C(51)-C(56)	1.364(9)
Ni(2')-O(1')	2.124(3)	C(53)-C(54)	1.376(9)
O(1)-C(12)	1.337(6)	C(54)-C(55)	1.379(10)
O(20)-C(22)	1.331(7)	C(55)-C(56)	1.360(9)
O(40)-C(42)	1.343(6)	O(1')-C(12')	1.329(6)
N(1)-C(30)	1.477(7)	O(20')-C(22')	1.333(6)
N(1)-C(20)	1.489(7)	O(40')-C(42')	1.346(6)
N(1)-C(2)	1.492(7)	N(1')-C(30')	1.475(7)
N(4)-C(50)	1.490(7)	N(1')-C(2')	1.497(7)
N(4)-C(3)	1.496(7)	N(1')-C(20')	1.509(7)
N(4)-C(40)	1.497(7)	N(4')-C(50')	1.475(8)
N(32)-C(33)	1.344(7)	N(4')-C(40')	1.488(7)
N(32)-C(31)	1.355(7)	N(4')-C(3')	1.499(7)
N(52)-C(51)	1.329(7)	N(32')-C(33')	1.323(7)
N(52)-C(53)	1.345(7)	N(32')-C(31')	1.337(7)
C(2)-C(11)	1.485(8)	N(52')-C(51')	1.342(9)
C(3)-C(13)	1.518(7)	N(52')-C(53')	1.351(8)
C(5)-C(15)	1.514(8)	C(2')-C(11')	1.461(8)
C(11)-C(16)	1.389(8)	C(3')-C(13')	1.488(8)
C(11)-C(12)	1.420(8)	C(5')-C(15')	1.507(9)
C(12)-C(13)	1.403(7)	C(11')-C(16')	1.391(8)
C(13)-C(14)	1.380(7)	C(11')-C(12')	1.411(8)

C(12')-C(13')	1.399(8)	N(2S)-C(4S)	1.251(9)
C(13')-C(14')	1.394(8)	N(2S)-C(5S)	1.384(11)
C(14')-C(15')	1.381(9)	N(2S)-C(6S)	1.430(11)
C(15')-C(16')	1.359(9)	O(3S)-C(7S)	1.205(7)
C(20')-C(21')	1.495(8)	N(3S)-C(7S)	1.308(8)
C(21')-C(26')	1.397(8)	N(3S)-C(9S)	1.457(8)
C(21')-C(22')	1.411(8)	N(3S)-C(8S)	1.474(9)
C(22')-C(23')	1.401(8)	O(4S)-C(10S)	1.257(10)
C(23')-C(24')	1.374(9)	N(4S)-C(10S)	1.255(11)
C(24')-C(25')	1.350(10)	N(4S)-C(11S)	1.406(14)
C(25')-C(26')	1.364(10)	N(4S)-C(12S)	1.442(12)
C(30')-C(31')	1.518(8)		
C(31')-C(36')	1.379(8)	O(2W)-Ni(1)-O(20)	92.12(16)
C(33')-C(34')	1.366(9)	O(2W)-Ni(1)-N(32)	94.16(18)
C(34')-C(35')	1.370(10)	O(20)-Ni(1)-N(32)	172.16(18)
C(35')-C(36')	1.380(10)	O(2W)-Ni(1)-N(1)	176.14(17)
C(40')-C(41')	1.497(8)	O(20)-Ni(1)-N(1)	91.56(17)
C(41')-C(42')	1.396(8)	N(32)-Ni(1)-N(1)	82.07(19)
C(41')-C(46')	1.405(8)	O(2W)-Ni(1)-O(1)	86.57(14)
C(42')-C(43')	1.405(8)	O(20)-Ni(1)-O(1)	96.79(15)
C(43')-C(44')	1.386(8)	N(32)-Ni(1)-O(1)	88.26(16)
C(44')-C(45')	1.374(9)	N(1)-Ni(1)-O(1)	94.11(16)
C(45')-C(46')	1.364(10)	O(2W)-Ni(1)-O(1W)	82.85(17)
C(50')-C(51')	1.498(10)	O(20)-Ni(1)-O(1W)	89.44(16)
C(51')-C(56')	1.392(10)	N(32)-Ni(1)-O(1W)	86.72(17)
C(53')-C(54')	1.374(11)	N(1)-Ni(1)-O(1W)	96.07(18)
C(54')-C(55')	1.354(14)	O(1)-Ni(1)-O(1W)	167.92(16)
C(55')-C(56')	1.351(13)	O(40)-Ni(2)-O(4W)	94.95(15)
Cl(1)-O(4P)	1.331(9)	O(40)-Ni(2)-N(4)	91.36(16)
Cl(1)-O(3P)	1.376(9)	O(4W)-Ni(2)-N(4)	173.48(16)
Cl(1)-O(1P)	1.376(8)	O(40)-Ni(2)-N(52)	172.04(18)
Cl(1)-O(2P)	1.427(7)	O(4W)-Ni(2)-N(52)	92.19(18)
Cl(1)-O(3P')	1.458(12)	N(4)-Ni(2)-N(52)	81.61(19)
Cl(1)-O(1P')	1.463(11)	O(40)-Ni(2)-O(1)	94.97(14)
O(1P)-O(1P')	1.075(13)	O(4W)-Ni(2)-O(1)	84.43(14)
O(1P)-O(4P)	1.757(16)	N(4)-Ni(2)-O(1)	93.41(16)
O(3P)-O(3P')	1.126(14)	N(52)-Ni(2)-O(1)	89.21(16)
O(3P)-O(4P)	1.719(17)	O(40)-Ni(2)-O(3W)	88.93(15)
Cl(2)-O(8P)	1.263(12)	O(4W)-Ni(2)-O(3W)	89.83(14)
Cl(2)-O(6P)	1.314(11)	N(4)-Ni(2)-O(3W)	91.93(16)
Cl(2)-O(5P)	1.334(10)	N(52)-Ni(2)-O(3W)	87.57(17)
Cl(2)-O(7P)	1.352(11)	O(1)-Ni(2)-O(3W)	173.31(14)
O(1S)-C(1S)	1.190(9)	O(20')-Ni(1')-O(2W')	93.63(15)
N(1S)-C(1S)	1.285(9)	O(20')-Ni(1')-N(32')	172.70(17)
N(1S)-C(3S)	1.384(12)	O(2W')-Ni(1')-N(32')	91.61(17)
N(1S)-C(2S)	1.434(11)	O(20')-Ni(1')-N(1')	92.54(16)
O(2S)-C(4S)	1.247(10)	O(2W')-Ni(1')-N(1')	173.65(16)

N(32')-Ni(1')-N(1')	82.39(18)	C(53)-N(52)-Ni(2)	125.8(5)
O(20')-Ni(1')-O(1')	95.16(14)	C(11)-C(2)-N(1)	113.8(5)
O(2W')-Ni(1')-O(1')	84.94(14)	N(4)-C(3)-C(13)	113.4(4)
N(32')-Ni(1')-O(1')	90.35(16)	C(16)-C(11)-C(12)	119.5(6)
N(1')-Ni(1')-O(1')	92.98(16)	C(16)-C(11)-C(2)	121.5(5)
O(20')-Ni(1')-O(1W')	87.78(14)	C(12)-C(11)-C(2)	118.9(5)
O(2W')-Ni(1')-O(1W')	91.16(14)	O(1)-C(12)-C(13)	121.8(5)
N(32')-Ni(1')-O(1W')	87.04(16)	O(1)-C(12)-C(11)	121.3(5)
N(1')-Ni(1')-O(1W')	90.61(16)	C(13)-C(12)-C(11)	116.8(5)
O(1')-Ni(1')-O(1W')	175.25(13)	C(14)-C(13)-C(12)	121.7(5)
O(4W')-Ni(2')-O(40')	90.99(16)	C(14)-C(13)-C(3)	119.7(5)
O(4W')-Ni(2')-N(52')	94.6(2)	C(12)-C(13)-C(3)	118.6(5)
O(40')-Ni(2')-N(52')	174.0(2)	C(13)-C(14)-C(15)	121.3(6)
O(4W')-Ni(2')-N(4')	175.80(18)	C(16)-C(15)-C(14)	117.7(6)
O(40')-Ni(2')-N(4')	91.70(17)	C(16)-C(15)-C(5)	120.8(6)
N(52')-Ni(2')-N(4')	82.6(2)	C(14)-C(15)-C(5)	121.5(6)
O(4W')-Ni(2')-O(3W')	82.17(18)	C(15)-C(16)-C(11)	123.0(6)
O(40')-Ni(2')-O(3W')	89.91(16)	N(1)-C(20)-C(21)	115.3(5)
N(52')-Ni(2')-O(3W')	88.75(19)	C(26)-C(21)-C(22)	118.6(6)
N(4')-Ni(2')-O(3W')	94.6(2)	C(26)-C(21)-C(20)	119.1(6)
O(4W')-Ni(2')-O(1')	89.44(15)	C(22)-C(21)-C(20)	122.4(6)
O(40')-Ni(2')-O(1')	97.20(14)	O(20)-C(22)-C(23)	120.0(6)
N(52')-Ni(2')-O(1')	84.99(17)	O(20)-C(22)-C(21)	123.3(5)
N(4')-Ni(2')-O(1')	93.42(17)	C(23)-C(22)-C(21)	116.7(6)
O(3W')-Ni(2')-O(1')	169.11(16)	C(24)-C(23)-C(22)	123.5(7)
C(12)-O(1)-Ni(1)	116.2(3)	C(23)-C(24)-C(25)	120.0(7)
C(12)-O(1)-Ni(2)	115.1(3)	C(26)-C(25)-C(24)	118.3(7)
Ni(1)-O(1)-Ni(2)	128.73(17)	C(25)-C(26)-C(21)	123.0(7)
C(22)-O(20)-Ni(1)	128.0(4)	N(1)-C(30)-C(31)	112.9(5)
C(42)-O(40)-Ni(2)	126.4(3)	N(32)-C(31)-C(36)	122.2(6)
C(30)-N(1)-C(20)	108.7(4)	N(32)-C(31)-C(30)	114.7(5)
C(30)-N(1)-C(2)	111.0(5)	C(36)-C(31)-C(30)	122.9(6)
C(20)-N(1)-C(2)	108.8(5)	N(32)-C(33)-C(34)	122.9(6)
C(30)-N(1)-Ni(1)	108.6(4)	C(33)-C(34)-C(35)	119.6(6)
C(20)-N(1)-Ni(1)	111.0(4)	C(34)-C(35)-C(36)	118.7(6)
C(2)-N(1)-Ni(1)	108.8(3)	C(31)-C(36)-C(35)	119.1(7)
C(50)-N(4)-C(3)	110.4(4)	N(4)-C(40)-C(41)	113.1(5)
C(50)-N(4)-C(40)	107.5(4)	C(46)-C(41)-C(42)	119.8(6)
C(3)-N(4)-C(40)	109.1(4)	C(46)-C(41)-C(40)	118.7(6)
C(50)-N(4)-Ni(2)	107.6(3)	C(42)-C(41)-C(40)	121.4(5)
C(3)-N(4)-Ni(2)	111.1(3)	O(40)-C(42)-C(43)	118.2(6)
C(40)-N(4)-Ni(2)	111.1(3)	O(40)-C(42)-C(41)	123.8(5)
C(33)-N(32)-C(31)	117.6(5)	C(43)-C(42)-C(41)	118.0(5)
C(33)-N(32)-Ni(1)	127.4(4)	C(42)-C(43)-C(44)	121.5(7)
C(31)-N(32)-Ni(1)	114.6(4)	C(45)-C(44)-C(43)	119.7(7)
C(51)-N(52)-C(53)	118.7(6)	C(44)-C(45)-C(46)	119.3(7)
C(51)-N(52)-Ni(2)	113.3(4)	C(45)-C(46)-C(41)	121.6(7)

N(4)-C(50)-C(51)	110.0(5)	C(21')-C(20')-N(1')	113.9(5)
N(52)-C(51)-C(56)	122.3(6)	C(26')-C(21')-C(22')	118.9(6)
N(52)-C(51)-C(50)	115.8(5)	C(26')-C(21')-C(20')	120.1(6)
C(56)-C(51)-C(50)	121.9(6)	C(22')-C(21')-C(20')	121.0(5)
N(52)-C(53)-C(54)	121.5(7)	O(20')-C(22')-C(23')	119.5(6)
C(53)-C(54)-C(55)	118.8(7)	O(20')-C(22')-C(21')	122.9(5)
C(56)-C(55)-C(54)	119.2(7)	C(23')-C(22')-C(21')	120.4(7)
C(55)-C(56)-C(51)	119.5(7)	C(25')-C(24')-C(23')	122.1(7)
C(12')-O(1')-Ni(1')	115.9(3)	C(24')-C(25')-C(26')	118.8(7)
C(12')-O(1')-Ni(2')	117.7(3)	C(25')-C(26')-C(21')	122.0(7)
Ni(1')-O(1')-Ni(2')	126.39(17)	N(1')-C(30')-C(31')	110.7(5)
C(22')-O(20')-Ni(1')	126.7(3)	N(32')-C(31')-C(36')	122.6(6)
C(42')-O(40')-Ni(2')	125.9(3)	N(32')-C(31')-C(30')	116.1(5)
C(30')-N(1')-C(2')	110.4(5)	C(36')-C(31')-C(30')	121.3(6)
C(30')-N(1')-C(20')	109.3(4)	N(32')-C(33')-C(34')	122.6(7)
C(2')-N(1')-C(20')	109.5(4)	C(33')-C(34')-C(35')	118.6(7)
C(30')-N(1')-Ni(1')	107.1(3)	C(34')-C(35')-C(36')	120.1(7)
C(2')-N(1')-Ni(1')	110.3(3)	C(31')-C(36')-C(35')	117.3(7)
C(20')-N(1')-Ni(1')	110.1(3)	N(4')-C(40')-C(41')	113.7(5)
C(50')-N(4')-C(40')	110.2(5)	C(42')-C(41')-C(46')	118.8(6)
C(50')-N(4')-C(3')	111.7(5)	C(42')-C(41')-C(40')	122.1(6)
C(40')-N(4')-C(3')	107.9(5)	C(46')-C(41')-C(40')	119.1(6)
C(50')-N(4')-Ni(2')	106.3(4)	O(40')-C(42')-C(41')	123.2(5)
C(40')-N(4')-Ni(2')	110.0(4)	O(40')-C(42')-C(43')	118.6(5)
C(3')-N(4')-Ni(2')	110.7(3)	C(41')-C(42')-C(43')	118.2(6)
C(33')-N(32')-C(31')	118.7(5)	C(44')-C(43')-C(42')	121.4(6)
C(33')-N(32')-Ni(1')	128.1(4)	C(45')-C(44')-C(43')	120.1(7)
C(31')-N(32')-Ni(1')	112.9(4)	C(46')-C(45')-C(44')	119.3(6)
C(51')-N(52')-C(53')	119.0(7)	C(45')-C(46')-C(41')	122.3(6)
C(51')-N(52')-Ni(2')	113.4(5)	N(4')-C(50')-C(51')	111.9(5)
C(53')-N(52')-Ni(2')	126.1(5)	N(52')-C(51')-C(56')	120.8(8)
C(11')-C(2')-N(1')	114.1(5)	N(52')-C(51')-C(50')	114.9(6)
C(13')-C(3')-N(4')	114.8(5)	C(56')-C(51')-C(50')	124.3(8)
C(16')-C(11')-C(12')	118.5(6)	N(52')-C(53')-C(54')	121.4(9)
C(16')-C(11')-C(2')	122.4(6)	C(55')-C(54')-C(53')	119.2(10)
C(12')-C(11')-C(2')	119.0(5)	C(56')-C(55')-C(54')	120.4(10)
O(1')-C(12')-C(13')	121.7(5)	C(55')-C(56')-C(51')	119.2(10)
O(1')-C(12')-C(11')	120.4(5)	O(4P)-Cl(1)-O(3P)	117.1(7)
C(13')-C(12')-C(11')	117.9(5)	O(4P)-Cl(1)-O(1P)	122.1(7)
C(14')-C(13')-C(12')	119.4(6)	O(3P)-Cl(1)-O(1P)	106.1(7)
C(14')-C(13')-C(3')	119.2(6)	O(4P)-Cl(1)-O(2P)	101.4(6)
C(12')-C(13')-C(3')	121.0(5)	O(3P)-Cl(1)-O(2P)	103.1(6)
C(15')-C(14')-C(13')	123.6(6)	O(1P)-Cl(1)-O(2P)	104.5(5)
C(16')-C(15')-C(14')	115.1(6)	O(4P)-Cl(1)-O(3P')	76.0(8)
C(16')-C(15')-C(5')	122.9(7)	O(3P)-Cl(1)-O(3P')	46.7(6)
C(14')-C(15')-C(5')	122.1(7)	O(1P)-Cl(1)-O(3P')	114.9(8)
C(15')-C(16')-C(11')	124.9(6)	O(2P)-Cl(1)-O(3P')	135.0(8)

O(4P)-Cl(1)-O(1P')	77.8(7)	O(6P)-Cl(2)-O(7P)	104.6(8)
O(3P)-Cl(1)-O(1P')	131.8(8)	O(5P)-Cl(2)-O(7P)	107.0(8)
O(1P)-Cl(1)-O(1P')	44.4(5)	C(1S)-N(1S)-C(3S)	120.9(8)
O(2P)-Cl(1)-O(1P')	119.3(7)	C(1S)-N(1S)-C(2S)	122.7(9)
O(3P')-Cl(1)-O(1P')	104.2(9)	C(3S)-N(1S)-C(2S)	116.3(8)
O(1P')-O(1P)-Cl(1)	72.1(8)	O(1S)-C(1S)-N(1S)	126.7(8)
O(1P)-O(1P')-Cl(1)	63.5(7)	C(4S)-N(2S)-C(5S)	122.9(10)
O(1P)-O(1P')-O(4P)	111.2(10)	C(4S)-N(2S)-C(6S)	121.4(9)
Cl(1)-O(1P')-O(4P)	47.7(5)	C(5S)-N(2S)-C(6S)	115.6(9)
O(3P')-O(3P)-Cl(1)	70.5(8)	O(2S)-C(4S)-N(2S)	124.3(11)
O(3P)-O(3P')-Cl(1)	62.8(7)	C(7S)-N(3S)-C(9S)	120.7(6)
O(3P)-O(3P')-O(4P)	106.7(11)	C(7S)-N(3S)-C(8S)	119.4(6)
Cl(1)-O(3P')-O(4P)	48.7(5)	C(9S)-N(3S)-C(8S)	119.8(6)
Cl(1)-O(4P)-O(3P')	55.4(6)	O(3S)-C(7S)-N(3S)	126.6(7)
Cl(1)-O(4P)-O(1P')	54.5(5)	C(10S)-N(4S)-C(11S)	117.9(11)
O(3P')-O(4P)-O(1P')	83.1(8)	C(10S)-N(4S)-C(12S)	123.8(10)
O(8P)-Cl(2)-O(6P)	115.4(9)	C(11S)-N(4S)-C(12S)	118.3(10)
O(8P)-Cl(2)-O(5P)	111.2(8)	N(4S)-C(10S)-O(4S)	125.8(11)
O(6P)-Cl(2)-O(5P)	106.4(8)		
O(8P)-Cl(2)-O(7P)	111.7(9)		

TABELA 14 – Parâmetros anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para o complexo $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BBPMP})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{ClO}_4$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni(1)	50(1)	42(1)	44(1)	2(1)	-14(1)	-9(1)
Ni(2)	42(1)	40(1)	36(1)	-1(1)	-6(1)	-8(1)
Ni(1')	38(1)	40(1)	35(1)	-3(1)	-4(1)	-8(1)
Ni(2')	51(1)	44(1)	45(1)	4(1)	-13(1)	-9(1)
O(1)	46(2)	34(2)	40(2)	-5(2)	-9(2)	-5(2)
O(1W)	97(4)	73(3)	57(3)	8(2)	-36(3)	-31(3)
O(2W)	55(3)	60(3)	49(2)	-19(2)	-12(2)	0(2)
O(3W)	53(3)	52(3)	48(2)	7(2)	-10(2)	-9(2)
O(4W)	59(3)	40(2)	58(3)	6(2)	-20(2)	-15(2)
O(20)	46(3)	48(2)	63(3)	5(2)	-15(2)	-13(2)
O(40)	47(2)	41(2)	42(2)	-5(2)	-3(2)	-7(2)
N(1)	44(3)	39(3)	55(3)	13(2)	-17(2)	-13(2)
N(4)	37(3)	45(3)	43(3)	-3(2)	-5(2)	-12(2)
N(32)	51(3)	55(3)	36(3)	-4(2)	-7(2)	-12(3)
N(52)	48(3)	54(3)	40(3)	8(2)	-1(2)	-9(3)
C(2)	45(4)	47(4)	62(4)	10(3)	-1(3)	-6(3)
C(3)	47(4)	35(3)	54(4)	-4(3)	-5(3)	-13(3)

C(5)	96(6)	58(5)	81(5)	-26(4)	-11(4)	10(4)
C(11)	49(4)	48(4)	41(3)	-1(3)	-1(3)	-6(3)
C(12)	42(3)	34(3)	39(3)	2(3)	-4(3)	-5(3)
C(13)	48(4)	34(3)	40(3)	-5(3)	-5(3)	-2(3)
C(14)	59(4)	45(4)	54(4)	-11(3)	-7(3)	-8(3)
C(15)	69(5)	45(4)	53(4)	-17(3)	-5(3)	-3(4)
C(16)	53(4)	45(4)	46(4)	1(3)	6(3)	8(3)
C(20)	52(4)	48(4)	82(5)	7(3)	-25(4)	-10(3)
C(21)	49(4)	54(4)	71(5)	10(3)	-18(3)	-7(3)
C(22)	53(4)	48(4)	65(4)	4(3)	-14(3)	-19(3)
C(23)	56(5)	59(4)	90(5)	15(4)	-16(4)	-12(4)
C(24)	78(6)	63(5)	134(8)	31(5)	-3(5)	-17(5)
C(25)	68(6)	92(7)	143(8)	35(6)	18(5)	-29(5)
C(26)	42(4)	76(5)	130(7)	18(5)	-15(4)	-6(4)
C(30)	57(4)	47(4)	65(4)	10(3)	-15(3)	-8(3)
C(31)	58(4)	45(4)	41(3)	6(3)	-13(3)	-16(3)
C(33)	60(4)	59(4)	44(4)	-6(3)	-8(3)	-13(3)
C(34)	64(5)	61(5)	67(5)	-10(4)	7(4)	-27(4)
C(35)	92(6)	56(5)	75(5)	5(4)	-3(4)	-26(4)
C(36)	69(5)	53(4)	79(5)	4(4)	-10(4)	-19(4)
C(40)	48(4)	50(4)	62(4)	-5(3)	-12(3)	-11(3)
C(41)	47(4)	34(3)	63(4)	-2(3)	0(3)	-9(3)
C(42)	44(4)	37(3)	43(4)	0(3)	8(3)	-1(3)
C(43)	58(4)	56(4)	61(4)	3(3)	0(4)	-9(3)
C(44)	78(5)	54(4)	75(5)	0(4)	24(4)	4(4)
C(45)	66(5)	61(5)	109(7)	-2(5)	31(5)	-23(4)
C(46)	56(4)	57(4)	86(5)	-8(4)	4(4)	-18(4)
C(50)	65(4)	68(4)	37(3)	-11(3)	-15(3)	-18(3)
C(51)	59(4)	59(4)	34(3)	-6(3)	1(3)	-7(3)
C(53)	53(4)	62(4)	61(4)	11(4)	5(4)	-7(3)
C(54)	60(5)	85(6)	70(5)	5(4)	29(4)	-6(4)
C(55)	84(6)	97(6)	67(5)	-22(5)	9(5)	-9(5)
C(56)	82(6)	85(5)	47(4)	-10(4)	6(4)	-17(4)
O(1')	45(2)	36(2)	40(2)	-5(2)	-9(2)	-6(2)
O(1W')	54(2)	46(2)	34(2)	0(2)	0(2)	-1(2)
O(2W')	46(2)	37(2)	58(3)	0(2)	-16(2)	-9(2)
O(3W')	96(4)	81(3)	71(3)	16(3)	-45(3)	-31(3)
O(4W')	53(3)	76(3)	42(2)	-7(2)	-4(2)	-7(2)
O(20')	43(2)	45(2)	38(2)	0(2)	1(2)	-11(2)
O(40')	36(2)	49(2)	50(2)	-4(2)	-6(2)	-6(2)
N(1')	41(3)	49(3)	43(3)	-7(2)	-9(2)	-10(2)
N(4')	53(3)	43(3)	68(4)	4(3)	-14(3)	-2(2)
N(32')	37(3)	52(3)	41(3)	-4(2)	-2(2)	0(2)
N(52')	76(4)	60(4)	63(4)	18(3)	-24(3)	-23(3)
C(2')	61(4)	50(4)	62(4)	-12(3)	-9(3)	-22(3)
C(3')	52(4)	44(4)	62(4)	-17(3)	8(3)	-2(3)
C(5')	111(7)	90(6)	117(7)	-67(6)	10(6)	-28(5)

C(11')	51(4)	38(3)	54(4)	-15(3)	1(3)	-9(3)
C(12')	53(4)	35(3)	41(3)	-7(3)	-6(3)	-9(3)
C(13')	54(4)	33(3)	53(4)	-10(3)	-9(3)	-4(3)
C(14')	66(5)	43(4)	82(5)	-15(4)	9(4)	-5(3)
C(15')	80(5)	41(4)	74(5)	-30(4)	1(4)	-14(4)
C(16')	73(5)	54(4)	66(4)	-15(4)	-9(4)	-27(4)
C(20')	36(4)	64(4)	72(5)	-17(4)	-5(3)	-13(3)
C(21')	44(4)	47(4)	57(4)	-8(3)	12(3)	-9(3)
C(22')	46(4)	43(3)	45(4)	-4(3)	2(3)	-2(3)
C(23')	54(4)	67(4)	47(4)	-1(3)	5(3)	-8(3)
C(24')	76(6)	89(6)	55(5)	11(4)	12(4)	-6(5)
C(25')	77(6)	87(6)	91(7)	1(5)	31(5)	-38(5)
C(26')	50(4)	67(5)	101(6)	-12(4)	11(4)	-27(4)
C(30')	52(4)	79(5)	50(4)	-21(3)	-21(3)	-9(3)
C(31')	57(4)	58(4)	40(4)	-8(3)	-7(3)	5(3)
C(33')	49(4)	55(4)	53(4)	3(3)	1(3)	-3(3)
C(34')	65(5)	99(6)	50(5)	10(4)	14(4)	8(4)
C(35')	101(7)	112(7)	41(4)	-22(4)	-7(5)	19(5)
C(36')	79(5)	96(6)	48(4)	-24(4)	-14(4)	11(5)
C(40')	47(4)	62(4)	82(5)	-2(4)	-24(4)	6(3)
C(41')	38(4)	64(4)	64(4)	-18(3)	-14(3)	-6(3)
C(42')	32(3)	53(4)	52(4)	-12(3)	-10(3)	-6(3)
C(43')	45(4)	58(4)	66(4)	-7(3)	-4(3)	-15(3)
C(44')	63(5)	72(5)	81(5)	-17(4)	8(4)	-35(4)
C(45')	51(5)	93(6)	91(6)	-36(5)	21(4)	-35(5)
C(46')	38(4)	81(5)	90(5)	-45(5)	0(4)	-5(4)
C(50')	86(6)	47(4)	92(6)	5(4)	-25(5)	2(4)
C(51')	97(6)	41(4)	82(5)	17(4)	-39(5)	-13(4)
C(53')	98(6)	83(6)	65(5)	20(4)	-18(4)	-42(5)
C(54')	146(10)	102(8)	133(9)	34(7)	-18(8)	-80(8)
C(55')	172(12)	69(7)	166(11)	29(7)	-21(9)	-65(8)
C(56')	164(10)	45(5)	132(9)	13(5)	-40(8)	-22(6)
Cl(1)	84(2)	105(2)	86(2)	-3(1)	-24(1)	-17(1)
Cl(2)	160(3)	102(2)	152(3)	4(2)	-30(2)	-6(2)
O(1S)	215(7)	92(4)	46(3)	-12(3)	4(4)	-53(4)
N(1S)	126(6)	85(5)	48(4)	2(4)	2(4)	-26(4)
C(1S)	129(8)	84(6)	71(6)	-28(5)	11(5)	-38(5)
C(2S)	269(17)	320(2)	76(8)	7(10)	-47(9)	-123(16)
C(3S)	440(3)	212(15)	94(9)	23(9)	-12(12)	-218(17)
O(2S)	236(8)	158(6)	124(5)	84(5)	-114(6)	-142(6)
N(2S)	72(5)	109(6)	81(5)	4(4)	-32(4)	-43(4)
C(4S)	108(8)	140(9)	89(7)	22(6)	-45(6)	-63(7)
C(5S)	144(10)	262(17)	175(12)	-117(12)	-78(9)	92(11)
C(6S)	182(12)	160(11)	172(11)	59(9)	-71(9)	-100(10)
O(3S)	165(6)	82(4)	37(3)	-9(3)	10(3)	-21(4)
N(3S)	77(4)	77(4)	37(3)	0(3)	0(3)	-16(3)
C(7S)	87(5)	58(4)	54(5)	-2(4)	-6(4)	-9(4)

C(8S)	168(10)	168(10)	101(7)	19(7)	-24(7)	-108(9)
C(9S)	126(7)	128(8)	47(5)	-27(5)	5(5)	-22(6)
O(4S)	205(8)	115(5)	148(6)	57(5)	-104(6)	-92(6)
N(4S)	84(5)	127(7)	101(6)	16(5)	-26(4)	-51(5)
C(10S)	117(9)	105(8)	152(10)	27(7)	-47(8)	-35(7)
C(11S)	117(11)	260(2)	420(3)	-160(2)	-13(14)	-13(13)
C(12S)	208(14)	169(12)	233(15)	108(11)	-82(11)	-126(11)
O(5W)	119(5)	113(5)	128(5)	-1(4)	24(4)	0(4)

TABELA 15 – Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros isotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) dos átomos de hidrogênio no complexo $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BBPMP})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{ClO}_4$.

	x	y	z	U(eq)
H(1WA)	6573	2596	2495	86
H(1WB)	7012	3255	2104	86
H(2WA)	4629	3731	1267	65
H(2WB)	5020	3980	1761	65
H(3WA)	3790	5176	-1050	62
H(3WB)	4564	4682	-1476	62
H(4WA)	5770	4842	-362	61
H(4WB)	5947	4183	79	61
H(2A)	7433	2503	-232	64
H(2B)	7993	1657	-93	64
H(3A)	3825	1767	-201	54
H(3B)	4063	2225	414	54
H(5A)	6880	-589	-678	120
H(5B)	6669	-174	-1453	120
H(5C)	5916	-476	-884	120
H(14)	4904	745	-641	63
H(16)	7448	615	-467	62
H(20A)	8672	2021	889	72
H(20B)	8090	2525	1505	72
H(23)	7432	4957	-20	83
H(24)	8838	5010	-567	114
H(25)	9950	3916	-448	127
H(26)	9599	2780	207	102
H(30A)	7612	1364	1755	68
H(30B)	7657	925	1040	68
H(33)	4502	2235	1932	65
H(34)	4129	1033	2318	75
H(35)	5198	-101	2219	89
H(36)	6641	25	1717	80
H(40A)	2700	2900	-540	63

H(40B)	2949	3749	-688	63
H(43)	3228	4213	1776	72
H(44)	1979	3730	2383	90
H(45)	1243	3028	1757	99
H(46)	1742	2816	533	80
H(50A)	3816	3151	-1653	65
H(50B)	4013	2233	-1438	65
H(53)	6694	3559	-1428	74
H(54)	7470	2756	-2322	93
H(55)	6739	1923	-2825	101
H(56)	5264	1917	-2413	86
H(1WC)	-910	10158	3527	56
H(1WD)	-1414	10289	4227	56
H(2WC)	1045	9196	4725	55
H(2WD)	724	10010	4425	55
H(3WC)	2269	7738	6683	95
H(3WD)	962	7130	6804	95
H(4WC)	431	8569	6624	69
H(4WD)	-123	8535	5949	69
H(2'1)	-908	7282	4806	67
H(2'2)	-1293	7060	4128	67
H(3'1)	2417	7625	3959	65
H(3'2)	2917	6751	3903	65
H(5'1)	713	5213	2619	154
H(5'2)	1724	5265	2483	154
H(5'3)	1056	5868	2045	154
H(14')	2255	6009	3287	79
H(16')	-312	6342	3249	74
H(20C)	-2255	9062	4318	68
H(20D)	-2502	8229	4276	68
H(23')	-1431	8795	6730	69
H(24')	-2492	8100	7318	94
H(25')	-3348	7566	6673	104
H(26')	-3153	7732	5404	87
H(30C)	-1615	8825	3133	69
H(30D)	-1381	7906	3068	69
H(33')	1337	9167	3103	65
H(34')	1840	8864	1908	93
H(35')	998	8242	1297	106
H(36')	-349	7944	1899	91
H(40C)	3786	6878	4874	77
H(40D)	3303	7252	5602	77
H(43')	2393	9900	4517	67
H(44')	3691	10027	3751	84
H(45')	4801	8938	3581	92
H(46')	4598	7731	4159	82
H(50C)	2754	6084	5719	92

H(50D)	2755	5814	4927	92
H(53')	-331	6967	6170	96
H(54')	-766	5768	6141	147
H(55')	253	4712	5730	160
H(56')	1684	4858	5319	135
H(1S)	5180	5369	3030	112
H(2S1)	4883	4175	4537	319
H(2S2)	4211	4978	4532	319
H(2S3)	5215	4969	4234	319
H(3S1)	3515	4103	3765	347
H(3S2)	4400	3485	3694	347
H(3S3)	4045	3944	2980	347
H(4S)	2822	9326	-3383	127
H(5S1)	4665	8019	-3737	296
H(5S2)	5262	8670	-3809	296
H(5S3)	4867	8499	-4503	296
H(6S1)	4173	9932	-4600	244
H(6S2)	4584	10033	-3891	244
H(6S3)	3555	10238	-3892	244
H(7S)	-701	10150	2027	81
H(8S1)	507	11598	1987	205
H(8S2)	634	11749	1120	205
H(8S3)	1300	11095	1512	205
H(9S1)	733	10073	679	151
H(9S2)	101	10829	391	151
H(9S3)	-296	10111	821	151
H(10S)	2760	5032	-2451	147
H(11A)	894	6256	-2178	394
H(11B)	576	5770	-1444	394
H(11C)	326	5598	-2203	394
H(12A)	1954	4023	-2132	292
H(12B)	933	4258	-1884	292
H(12C)	1603	4254	-1321	292
H(5WA)	6249	8026	2975	153
H(5WB)	6938	8427	2449	153

TABELA 16 - Ligações de hidrogênio [Å e °] no complexo $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BBPMP})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{ClO}_4$.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1W)-H(1WA)...O(2S)#1	0.88	1.86	2.718(8)	165.4
O(1W)-H(1WB)...O(4S)#1	0.93	1.98	2.715(7)	134.6
O(2W)-H(2WA)...O(40)	0.79	1.84	2.593(5)	158.9
O(2W)-H(2WB)...O(1S)	0.84	1.96	2.795(7)	170.3
O(3W)-H(3WA)...O(20)#1	1.05	1.86	2.889(6)	167.4
O(3W)-H(3WB)...O(1S)#1	0.87	1.88	2.733(7)	164.8
O(4W)-H(4WA)...O(40)#1	0.85	1.97	2.814(5)	170.4
O(4W)-H(4WB)...O(20)	0.87	1.87	2.683(5)	156.6
O(1W')-H(1WC)...O(3S)	0.84	1.90	2.726(6)	168.2
O(1W')-H(1WD)...O(40')#2	0.82	2.06	2.857(5)	162.3
O(2W')-H(2WC)...O(40')	0.86	1.83	2.686(5)	171.9
O(2W')-H(2WD)...O(20')#2	0.92	1.87	2.762(5)	162.2
O(3W')-H(3WC)...O(2S)#3	0.86	1.84	2.686(7)	169.2
O(3W')-H(3WD)...O(4S)#3	0.77	1.99	2.760(8)	174.1
O(4W')-H(4WC)...O(3S)#2	1.10	1.80	2.868(6)	164.3
O(4W')-H(4WD)...O(20')	0.81	1.81	2.612(5)	166.3
O(5W)-H(5WA)...O(6P)	0.96	2.42	3.362(17)	166.1
O(5W)-H(5WB)...O(4P)	0.89	2.10	2.972(12)	165.5

Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes:

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

Apêndice 2

Tabelas Cristalográficas suplementares do complexo
[[{Ni^{II}(BBPMP)(H₂O)₃(NH₂)₂CO}][ClO₄]}{Ni^{II}(BBPMP)(H₂O)₄}[ClO₄}]

TABELA 17 – Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para o complexo $[[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BBPMP})(\text{H}_2\text{O})_3((\text{NH}_2)_2\text{CO})][\text{ClO}_4]]\{[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BBPMP})(\text{H}_2\text{O})_4][\text{ClO}_4]\}$.

	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	1124(1)	5543(1)	7890(1)	35(1)
Ni(2)	1778(1)	7153(1)	8078(1)	35(1)
O(1)	1040(3)	6403(2)	8245(2)	31(1)
O(2W)	1424(3)	5925(2)	7165(2)	46(1)
O(3W)	2668(3)	7881(2)	7955(2)	50(1)
O(4W)	2773(3)	6580(2)	8103(2)	39(1)
O(20)	2398(3)	5442(2)	8168(2)	38(1)
O(40)	1501(3)	7095(2)	7229(2)	35(1)
O(60)	1020(3)	4722(2)	7425(2)	55(2)
N(1)	842(3)	5114(2)	8604(2)	32(1)
N(4)	749(3)	7741(2)	8096(2)	34(2)
N(32)	-200(4)	5599(3)	7692(3)	37(2)
N(52)	1966(4)	7300(3)	8931(3)	41(2)
N(62)	2417(4)	4560(3)	7349(3)	59(2)
N(63)	1358(5)	4064(3)	6777(3)	80(2)
C(2)	922(5)	5521(3)	9090(3)	44(2)
C(3)	-73(4)	7415(3)	8052(3)	39(2)
C(5)	-1543(6)	6694(4)	9627(4)	78(3)
C(11)	338(4)	6060(3)	8999(3)	35(2)
C(12)	440(4)	6475(3)	8577(3)	32(2)
C(13)	-119(4)	6978(3)	8517(3)	38(2)
C(14)	-736(5)	7032(3)	8857(3)	43(2)
C(15)	-857(5)	6631(4)	9270(3)	43(2)
C(16)	-302(5)	6145(4)	9330(3)	52(2)
C(20)	1433(5)	4597(3)	8746(3)	47(2)
C(21)	2355(4)	4774(3)	8949(3)	33(2)
C(22)	2780(5)	5182(3)	8647(3)	39(2)
C(23)	3639(5)	5338(3)	8869(3)	45(2)
C(24)	4038(5)	5104(3)	9358(4)	52(2)
C(25)	3617(5)	4691(4)	9652(3)	56(2)
C(26)	2788(5)	4540(3)	9447(3)	48(2)
C(30)	-42(4)	4894(3)	8462(3)	47(2)
C(31)	-602(5)	5322(3)	8068(3)	42(2)
C(33)	-643(5)	5974(4)	7329(3)	50(2)
C(34)	-1512(5)	6082(4)	7317(4)	66(3)
C(35)	-1924(6)	5790(5)	7710(4)	76(3)
C(36)	-1471(5)	5402(4)	8079(4)	58(3)
C(40)	678(4)	8170(3)	7616(3)	39(2)
C(41)	437(5)	7880(3)	7057(3)	37(2)
C(42)	863(5)	7364(4)	6889(3)	42(2)

C(43)	579(5)	7139(4)	6350(4)	55(2)
C(44)	-89(6)	7398(5)	5988(4)	69(3)
C(45)	-509(6)	7895(5)	6153(4)	78(3)
C(46)	-239(5)	8133(4)	6690(4)	52(2)
C(50)	937(5)	8071(3)	8640(3)	49(2)
C(51)	1397(5)	7679(3)	9103(4)	42(2)
C(53)	2413(5)	6941(4)	9320(4)	49(2)
C(54)	2317(6)	6972(4)	9874(4)	60(3)
C(55)	1713(6)	7356(4)	10044(4)	69(3)
C(56)	1257(5)	7724(4)	9649(4)	58(2)
C(61)	1571(6)	4470(4)	7183(4)	54(2)
Ni(1')	4046(1)	6537(1)	6848(1)	37(1)
Ni(2')	4735(1)	8137(1)	7137(1)	42(1)
O(1')	4771(3)	7295(2)	6756(2)	37(1)
O(1W')	3170(3)	5809(2)	6872(2)	62(2)
O(2W')	3008(3)	7107(2)	6766(2)	44(1)
O(3W')	4779(4)	8960(2)	7591(3)	69(2)
O(4W')	4521(3)	7724(2)	7855(2)	55(2)
O(20')	4267(3)	6594(2)	7709(2)	45(1)
O(40')	3458(3)	8242(2)	6935(2)	51(2)
N(1')	5082(4)	5957(3)	6870(3)	42(2)
N(4')	4972(4)	8573(3)	6429(3)	46(2)
N(32')	3934(4)	6380(3)	5976(3)	50(2)
N(52')	6066(4)	8072(3)	7308(3)	47(2)
C(2')	5912(4)	6301(3)	6897(3)	39(2)
C(3')	4807(5)	8175(4)	5921(3)	54(2)
C(5')	7255(6)	7052(5)	5286(4)	91(3)
C(11')	5915(4)	6746(3)	6440(3)	36(2)
C(12')	5365(5)	7228(3)	6403(3)	36(2)
C(13')	5397(4)	7647(3)	5977(3)	41(2)
C(14')	6002(5)	7592(4)	5621(4)	59(2)
C(15')	6572(5)	7113(4)	5667(4)	58(2)
C(16')	6521(5)	6686(4)	6071(3)	47(2)
C(20')	5125(5)	5536(3)	7357(3)	48(2)
C(21')	5364(4)	5841(3)	7917(3)	40(2)
C(22')	4920(5)	6337(3)	8073(4)	45(2)
C(23')	5148(6)	6574(4)	8601(4)	57(2)
C(24')	5825(6)	6349(5)	8974(4)	71(3)
C(25')	6277(6)	5865(5)	8801(4)	72(3)
C(26')	6052(5)	5620(4)	8298(4)	54(2)
C(30')	4926(5)	5606(3)	6339(4)	54(2)
C(31')	4505(5)	5966(4)	5852(4)	57(2)
C(33')	3493(6)	6712(4)	5564(4)	69(3)
C(34')	3611(8)	6656(5)	5029(5)	106(4)
C(35')	4192(8)	6232(7)	4897(5)	121(5)
C(36')	4628(7)	5899(6)	5305(5)	100(4)
C(40')	4419(5)	9126(4)	6339(4)	61(3)

C(41')	3449(5)	9002(4)	6217(4)	52(2)
C(42')	3042(5)	8597(3)	6541(4)	46(2)
C(43')	2148(5)	8563(4)	6409(3)	50(2)
C(44')	1669(5)	8900(4)	6011(4)	58(2)
C(45')	2070(6)	9303(4)	5711(4)	61(3)
C(46')	2944(6)	9352(4)	5799(3)	54(2)
C(50')	5888(5)	8768(4)	6537(4)	58(2)
C(51')	6433(5)	8328(3)	6906(4)	54(2)
C(53')	6534(5)	7695(4)	7663(3)	51(2)
C(54')	7354(6)	7544(5)	7629(4)	71(3)
C(55')	7734(6)	7810(4)	7207(4)	68(3)
C(56')	7283(5)	8198(4)	6849(4)	63(3)
Cl(1)	6393(3)	6154(2)	3846(2)	161(2)
O(1P)	7275(6)	6409(6)	3896(5)	157(5)
O(1P')	7312(11)	5977(15)	4073(10)	74(12)
O(2P)	6213(5)	5783(4)	3338(3)	82(3)
O(2P')	6300(2)	6204(15)	3222(7)	170(2)
O(3P)	6297(9)	5815(6)	4362(5)	204(7)
O(3P')	5771(19)	5746(15)	4047(14)	310(3)
O(4P)	5731(8)	6667(5)	3788(5)	174(6)
O(4P')	6260(2)	6784(10)	4078(16)	270(3)
Cl(2)	2877(3)	5550(1)	3360(2)	116(1)
O(5P)	3037(11)	5123(7)	3812(7)	162(8)
O(5P')	2759(11)	4959(5)	3560(7)	79(7)
O(6P)	3213(13)	6119(6)	3583(8)	220(10)
O(6P')	2716(11)	6065(6)	3669(6)	74(7)
O(7P)	3393(11)	5389(10)	2939(7)	203(10)
O(7P')	3019(14)	5595(8)	2774(6)	110(8)
O(8P)	1985(7)	5599(6)	3108(5)	251(6)

TABELA 18 - Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações para o complexo $\{[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BBPMP})(\text{H}_2\text{O})_3((\text{NH}_2)_2\text{CO})][\text{ClO}_4]\} \{[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BBPMP})(\text{H}_2\text{O})_4][\text{ClO}_4]\}$.

Ni(1)-O(20)	2.026(5)	O(1)-C(12)	1.337(7)
Ni(1)-O(2W)	2.067(5)	O(20)-C(22)	1.348(8)
Ni(1)-N(32)	2.067(6)	O(40)-C(42)	1.336(8)
Ni(1)-N(1)	2.077(6)	O(60)-C(61)	1.252(9)
Ni(1)-O(1)	2.120(4)	N(1)-C(30)	1.466(8)
Ni(1)-O(60)	2.145(5)	N(1)-C(2)	1.475(9)
Ni(2)-O(4W)	2.017(4)	N(1)-C(20)	1.491(8)
Ni(2)-O(40)	2.034(5)	N(4)-C(3)	1.475(8)
Ni(2)-N(52)	2.060(6)	N(4)-C(40)	1.494(8)
Ni(2)-N(4)	2.091(5)	N(4)-C(50)	1.495(9)
Ni(2)-O(1)	2.114(4)	N(32)-C(33)	1.329(9)
Ni(2)-O(3W)	2.198(5)	N(32)-C(31)	1.336(9)

N(52)-C(51)	1.343(9)	Ni(2')-O(1')	2.101(5)
N(52)-C(53)	1.349(9)	Ni(2')-O(3W')	2.138(5)
N(62)-C(61)	1.345(10)	O(1')-C(12')	1.365(8)
N(63)-C(61)	1.340(10)	O(20')-C(22')	1.370(9)
C(2)-C(11)	1.511(9)	O(40')-C(42')	1.331(8)
C(3)-C(13)	1.497(9)	N(1')-C(30')	1.492(9)
C(5)-C(15)	1.487(10)	N(1')-C(20')	1.501(8)
C(11)-C(16)	1.392(9)	N(1')-C(2')	1.507(8)
C(11)-C(12)	1.406(9)	N(4')-C(50')	1.489(9)
C(12)-C(13)	1.422(9)	N(4')-C(3')	1.505(9)
C(13)-C(14)	1.369(9)	N(4')-C(40')	1.508(9)
C(14)-C(15)	1.376(10)	N(32')-C(33')	1.345(10)
C(15)-C(16)	1.388(10)	N(32')-C(31')	1.356(9)
C(20)-C(21)	1.512(9)	N(52')-C(51')	1.333(10)
C(21)-C(26)	1.388(9)	N(52')-C(53')	1.338(9)
C(21)-C(22)	1.401(9)	C(2')-C(11')	1.486(9)
C(22)-C(23)	1.417(9)	C(3')-C(13')	1.496(10)
C(23)-C(24)	1.354(10)	C(5')-C(15')	1.523(10)
C(24)-C(25)	1.391(10)	C(11')-C(12')	1.377(9)
C(25)-C(26)	1.365(10)	C(11')-C(16')	1.409(9)
C(30)-C(31)	1.530(10)	C(12')-C(13')	1.399(9)
C(31)-C(36)	1.382(10)	C(13')-C(14')	1.383(10)
C(33)-C(34)	1.385(10)	C(14')-C(15')	1.391(11)
C(34)-C(35)	1.391(11)	C(15')-C(16')	1.375(11)
C(35)-C(36)	1.363(11)	C(20')-C(21')	1.508(10)
C(40)-C(41)	1.493(10)	C(21')-C(22')	1.395(10)
C(41)-C(46)	1.395(10)	C(21')-C(26')	1.397(10)
C(41)-C(42)	1.425(10)	C(22')-C(23')	1.376(10)
C(42)-C(43)	1.402(10)	C(23')-C(24')	1.379(11)
C(43)-C(44)	1.386(11)	C(24')-C(25')	1.394(12)
C(44)-C(45)	1.383(12)	C(25')-C(26')	1.331(11)
C(45)-C(46)	1.403(12)	C(30')-C(31')	1.493(11)
C(50)-C(51)	1.514(10)	C(31')-C(36')	1.371(12)
C(51)-C(56)	1.373(10)	C(33')-C(34')	1.337(12)
C(53)-C(54)	1.371(11)	C(34')-C(35')	1.389(13)
C(54)-C(55)	1.389(12)	C(35')-C(36')	1.337(14)
C(55)-C(56)	1.375(11)	C(40')-C(41')	1.535(10)
Ni(1')-O(20')	2.056(5)	C(41')-C(42')	1.414(10)
Ni(1')-O(2W')	2.057(4)	C(41')-C(46')	1.418(10)
Ni(1')-O(1')	2.076(5)	C(42')-C(43')	1.394(10)
Ni(1')-N(1')	2.077(6)	C(43')-C(44')	1.355(10)
Ni(1')-N(32')	2.114(7)	C(44')-C(45')	1.369(11)
Ni(1')-O(1W')	2.141(5)	C(45')-C(46')	1.364(11)
Ni(2')-O(40')	2.006(5)	C(50')-C(51')	1.503(10)
Ni(2')-O(4W')	2.036(5)	C(51')-C(56')	1.395(11)
Ni(2')-N(4')	2.052(6)	C(53')-C(54')	1.348(10)
Ni(2')-N(52')	2.075(6)	C(54')-C(55')	1.391(12)

C(55')-C(56')	1.347(11)	N(52)-Ni(2)-O(1)	86.3(2)
Cl(1)-O(3P')	1.474(15)	N(4)-Ni(2)-O(1)	92.64(19)
Cl(1)-O(2P)	1.472(7)	O(4W)-Ni(2)-O(3W)	88.13(18)
Cl(1)-O(3P)	1.485(10)	O(40)-Ni(2)-O(3W)	87.26(19)
Cl(1)-O(1P)	1.488(9)	N(52)-Ni(2)-O(3W)	91.2(2)
Cl(1)-O(2P')	1.497(15)	N(4)-Ni(2)-O(3W)	92.7(2)
Cl(1)-O(1P')	1.516(14)	O(1)-Ni(2)-O(3W)	173.71(18)
Cl(1)-O(4P)	1.543(10)	C(12)-O(1)-Ni(2)	118.5(4)
Cl(1)-O(4P')	1.544(15)	C(12)-O(1)-Ni(1)	116.4(4)
O(1P)-O(1P')	1.05(3)	Ni(2)-O(1)-Ni(1)	125.0(2)
O(2P)-O(2P')	1.00(3)	C(22)-O(20)-Ni(1)	128.2(4)
O(3P)-O(3P')	1.05(3)	C(42)-O(40)-Ni(2)	127.8(5)
O(4P)-O(4P')	1.04(3)	C(61)-O(60)-Ni(1)	128.9(5)
Cl(2)-O(6P')	1.415(11)	C(30)-N(1)-C(2)	110.7(6)
Cl(2)-O(5P')	1.430(11)	C(30)-N(1)-C(20)	109.1(5)
Cl(2)-O(7P)	1.441(12)	C(2)-N(1)-C(20)	108.8(5)
Cl(2)-O(5P)	1.444(11)	C(30)-N(1)-Ni(1)	106.1(4)
Cl(2)-O(8P)	1.444(10)	C(2)-N(1)-Ni(1)	111.8(4)
Cl(2)-O(6P)	1.449(12)	C(20)-N(1)-Ni(1)	110.2(4)
Cl(2)-O(7P')	1.468(12)	C(3)-N(4)-C(40)	107.6(5)
O(5P)-O(5P')	0.782(18)	C(3)-N(4)-C(50)	111.0(6)
O(6P)-O(6P')	0.847(18)	C(40)-N(4)-C(50)	110.0(5)
O(7P)-O(7P')	0.804(19)	C(3)-N(4)-Ni(2)	111.2(4)
		C(40)-N(4)-Ni(2)	110.8(4)
O(20)-Ni(1)-O(2W)	89.02(19)	C(50)-N(4)-Ni(2)	106.3(4)
O(20)-Ni(1)-N(32)	173.4(2)	C(33)-N(32)-C(31)	119.0(7)
O(2W)-Ni(1)-N(32)	97.6(2)	C(33)-N(32)-Ni(1)	126.7(5)
O(20)-Ni(1)-N(1)	90.0(2)	C(31)-N(32)-Ni(1)	112.3(5)
O(2W)-Ni(1)-N(1)	176.9(2)	C(51)-N(52)-C(53)	117.6(7)
N(32)-Ni(1)-N(1)	83.4(2)	C(51)-N(52)-Ni(2)	114.2(5)
O(20)-Ni(1)-O(1)	94.99(18)	C(53)-N(52)-Ni(2)	125.3(5)
O(2W)-Ni(1)-O(1)	90.18(18)	N(1)-C(2)-C(11)	113.6(6)
N(32)-Ni(1)-O(1)	85.16(19)	N(4)-C(3)-C(13)	114.4(6)
N(1)-Ni(1)-O(1)	92.9(2)	C(16)-C(11)-C(12)	119.9(7)
O(20)-Ni(1)-O(60)	94.0(2)	C(16)-C(11)-C(2)	120.3(7)
O(2W)-Ni(1)-O(60)	85.4(2)	C(12)-C(11)-C(2)	119.9(6)
N(32)-Ni(1)-O(60)	86.5(2)	O(1)-C(12)-C(11)	121.6(6)
N(1)-Ni(1)-O(60)	91.7(2)	O(1)-C(12)-C(13)	121.1(6)
O(1)-Ni(1)-O(60)	169.9(2)	C(11)-C(12)-C(13)	117.3(6)
O(4W)-Ni(2)-O(40)	91.97(19)	C(14)-C(13)-C(12)	119.6(7)
O(4W)-Ni(2)-N(52)	94.7(2)	C(14)-C(13)-C(3)	120.8(7)
O(40)-Ni(2)-N(52)	173.1(2)	C(12)-C(13)-C(3)	119.5(6)
O(4W)-Ni(2)-N(4)	177.1(2)	C(13)-C(14)-C(15)	124.5(7)
O(40)-Ni(2)-N(4)	90.8(2)	C(14)-C(15)-C(16)	115.5(7)
N(52)-Ni(2)-N(4)	82.6(2)	C(14)-C(15)-C(5)	123.5(8)
O(4W)-Ni(2)-O(1)	86.36(17)	C(16)-C(15)-C(5)	121.0(8)
O(40)-Ni(2)-O(1)	95.95(18)	C(15)-C(16)-C(11)	123.2(8)

N(1)-C(20)-C(21)	113.8(6)	O(20')-Ni(1')-N(32')	172.3(2)
C(26)-C(21)-C(22)	119.1(7)	O(2W')-Ni(1')-N(32')	93.6(2)
C(26)-C(21)-C(20)	119.9(7)	O(1')-Ni(1')-N(32')	89.5(2)
C(22)-C(21)-C(20)	120.9(7)	N(1')-Ni(1')-N(32')	82.3(3)
O(20)-C(22)-C(21)	122.8(7)	O(20')-Ni(1')-O(1W')	91.6(2)
O(20)-C(22)-C(23)	119.4(7)	O(2W')-Ni(1')-O(1W')	88.25(19)
C(21)-C(22)-C(23)	117.8(7)	O(1')-Ni(1')-O(1W')	172.69(19)
C(24)-C(23)-C(22)	121.4(8)	N(1')-Ni(1')-O(1W')	91.7(2)
C(23)-C(24)-C(25)	120.5(8)	N(32')-Ni(1')-O(1W')	86.9(2)
C(26)-C(25)-C(24)	118.9(8)	O(40')-Ni(2')-O(4W')	88.3(2)
C(25)-C(26)-C(21)	122.2(8)	O(40')-Ni(2')-N(4')	92.5(2)
N(1)-C(30)-C(31)	111.7(6)	O(4W')-Ni(2')-N(4')	178.2(2)
N(32)-C(31)-C(36)	121.8(8)	O(40')-Ni(2')-N(52')	176.2(3)
N(32)-C(31)-C(30)	115.1(6)	O(4W')-Ni(2')-N(52')	95.4(3)
C(36)-C(31)-C(30)	123.1(7)	N(4')-Ni(2')-N(52')	83.8(3)
N(32)-C(33)-C(34)	122.6(8)	O(40')-Ni(2')-O(1')	95.25(19)
C(33)-C(34)-C(35)	117.8(9)	O(4W')-Ni(2')-O(1')	89.18(19)
C(36)-C(35)-C(34)	119.5(8)	N(4')-Ni(2')-O(1')	92.3(2)
C(35)-C(36)-C(31)	119.3(8)	N(52')-Ni(2')-O(1')	86.0(2)
C(41)-C(40)-N(4)	113.5(6)	O(40')-Ni(2')-O(3W')	88.6(2)
C(46)-C(41)-C(42)	119.6(8)	O(4W')-Ni(2')-O(3W')	87.3(2)
C(46)-C(41)-C(40)	117.5(7)	N(4')-Ni(2')-O(3W')	91.2(2)
C(42)-C(41)-C(40)	123.0(7)	N(52')-Ni(2')-O(3W')	90.4(2)
O(40)-C(42)-C(43)	120.6(7)	O(1')-Ni(2')-O(3W')	174.6(2)
O(40)-C(42)-C(41)	122.1(7)	C(12')-O(1')-Ni(1')	114.7(4)
C(43)-C(42)-C(41)	117.3(7)	C(12')-O(1')-Ni(2')	116.0(4)
C(44)-C(43)-C(42)	122.4(8)	Ni(1')-O(1')-Ni(2')	129.3(2)
C(45)-C(44)-C(43)	120.3(9)	C(22')-O(20')-Ni(1')	127.9(5)
C(44)-C(45)-C(46)	118.7(8)	C(42')-O(40')-Ni(2')	127.5(5)
C(41)-C(46)-C(45)	121.7(8)	C(30')-N(1')-C(20')	108.8(6)
N(4)-C(50)-C(51)	111.7(6)	C(30')-N(1')-C(2')	109.4(6)
N(52)-C(51)-C(56)	123.8(8)	C(20')-N(1')-C(2')	110.7(6)
N(52)-C(51)-C(50)	113.7(7)	C(30')-N(1')-Ni(1')	106.5(5)
C(56)-C(51)-C(50)	122.5(7)	C(20')-N(1')-Ni(1')	110.6(4)
N(52)-C(53)-C(54)	121.5(8)	C(2')-N(1')-Ni(1')	110.7(4)
C(53)-C(54)-C(55)	120.3(9)	C(50')-N(4')-C(3')	110.9(6)
C(56)-C(55)-C(54)	118.2(9)	C(50')-N(4')-C(40')	107.8(6)
C(51)-C(56)-C(55)	118.5(8)	C(3')-N(4')-C(40')	110.2(6)
O(60)-C(61)-N(63)	122.3(9)	C(50')-N(4')-Ni(2')	106.7(5)
O(60)-C(61)-N(62)	121.2(8)	C(3')-N(4')-Ni(2')	111.5(5)
N(63)-C(61)-N(62)	116.3(8)	C(40')-N(4')-Ni(2')	109.6(5)
O(20')-Ni(1')-O(2W')	93.9(2)	C(33')-N(32')-C(31')	119.9(8)
O(20')-Ni(1')-O(1')	92.75(19)	C(33')-N(32')-Ni(1')	126.8(6)
O(2W')-Ni(1')-O(1')	85.63(18)	C(31')-N(32')-Ni(1')	112.1(6)
O(20')-Ni(1')-N(1')	90.2(2)	C(51')-N(52')-C(53')	118.6(7)
O(2W')-Ni(1')-N(1')	175.9(2)	C(51')-N(52')-Ni(2')	111.3(6)
O(1')-Ni(1')-N(1')	94.1(2)	C(53')-N(52')-Ni(2')	127.5(6)

C(11')-C(2')-N(1')	114.4(6)	N(52')-C(51')-C(56')	120.7(8)
C(13')-C(3')-N(4')	111.6(6)	N(52')-C(51')-C(50')	116.1(7)
C(12')-C(11')-C(16')	120.9(7)	C(56')-C(51')-C(50')	123.2(9)
C(12')-C(11')-C(2')	120.0(6)	N(52')-C(53')-C(54')	123.8(8)
C(16')-C(11')-C(2')	119.0(7)	C(53')-C(54')-C(55')	117.4(9)
O(1')-C(12')-C(11')	122.0(6)	C(56')-C(55')-C(54')	120.1(9)
O(1')-C(12')-C(13')	119.4(7)	C(55')-C(56')-C(51')	119.3(9)
C(11')-C(12')-C(13')	118.6(7)	O(3P')-Cl(1)-O(2P)	82.7(13)
C(14')-C(13')-C(12')	120.2(7)	O(3P')-Cl(1)-O(3P)	41.4(12)
C(14')-C(13')-C(3')	119.5(7)	O(2P)-Cl(1)-O(3P)	112.4(6)
C(12')-C(13')-C(3')	120.2(7)	O(3P')-Cl(1)-O(1P)	150.4(14)
C(13')-C(14')-C(15')	121.1(8)	O(2P)-Cl(1)-O(1P)	109.9(6)
C(16')-C(15')-C(14')	118.9(7)	O(3P)-Cl(1)-O(1P)	110.0(6)
C(16')-C(15')-C(5')	119.3(9)	O(3P')-Cl(1)-O(2P')	114.4(9)
C(14')-C(15')-C(5')	121.8(9)	O(2P)-Cl(1)-O(2P')	39.3(12)
C(15')-C(16')-C(11')	120.1(8)	O(3P)-Cl(1)-O(2P')	151.3(14)
N(1')-C(20')-C(21')	113.1(6)	O(1P)-Cl(1)-O(2P')	89.7(14)
C(22')-C(21')-C(26')	118.3(8)	O(3P')-Cl(1)-O(1P')	111.4(10)
C(22')-C(21')-C(20')	122.3(7)	O(2P)-Cl(1)-O(1P')	101.7(11)
C(26')-C(21')-C(20')	119.4(7)	O(3P)-Cl(1)-O(1P')	77.3(11)
O(20')-C(22')-C(23')	119.6(7)	O(1P)-Cl(1)-O(1P')	41.1(10)
O(20')-C(22')-C(21')	121.3(8)	O(2P')-Cl(1)-O(1P')	108.7(10)
C(23')-C(22')-C(21')	119.1(8)	O(3P')-Cl(1)-O(4P)	91.1(16)
C(22')-C(23')-C(24')	121.9(9)	O(2P)-Cl(1)-O(4P)	107.6(6)
C(23')-C(24')-C(25')	117.8(9)	O(3P)-Cl(1)-O(4P)	107.6(7)
C(26')-C(25')-C(24')	121.2(9)	O(1P)-Cl(1)-O(4P)	109.2(7)
C(25')-C(26')-C(21')	121.6(9)	O(2P')-Cl(1)-O(4P)	83.9(12)
N(1')-C(30')-C(31')	112.6(6)	O(1P')-Cl(1)-O(4P)	145.1(12)
N(32')-C(31')-C(36')	118.9(9)	O(3P')-Cl(1)-O(4P')	108.3(11)
N(32')-C(31')-C(30')	115.1(8)	O(2P)-Cl(1)-O(4P')	142.9(14)
C(36')-C(31')-C(30')	126.0(9)	O(3P)-Cl(1)-O(4P')	97.2(17)
C(34')-C(33')-N(32')	122.0(9)	O(1P)-Cl(1)-O(4P')	78.1(12)
C(33')-C(34')-C(35')	118.7(10)	O(2P')-Cl(1)-O(4P')	107.4(10)
C(36')-C(35')-C(34')	119.5(11)	O(1P')-Cl(1)-O(4P')	106.4(9)
C(35')-C(36')-C(31')	121.1(11)	O(4P)-Cl(1)-O(4P')	39.3(11)
N(4')-C(40')-C(41')	114.4(6)	O(1P')-O(1P)-Cl(1)	70.9(10)
C(42')-C(41')-C(46')	119.7(7)	O(1P)-O(1P')-Cl(1)	68.0(10)
C(42')-C(41')-C(40')	122.1(7)	O(2P')-O(2P)-Cl(1)	71.7(11)
C(46')-C(41')-C(40')	117.9(7)	O(2P)-O(2P')-Cl(1)	69.0(10)
O(40')-C(42')-C(43')	119.9(7)	O(3P')-O(3P)-Cl(1)	68.7(11)
O(40')-C(42')-C(41')	124.2(7)	O(3P)-O(3P')-Cl(1)	69.9(11)
C(43')-C(42')-C(41')	115.8(8)	O(4P')-O(4P)-Cl(1)	70.4(10)
C(44')-C(43')-C(42')	124.3(8)	O(4P)-O(4P')-Cl(1)	70.3(11)
C(43')-C(44')-C(45')	119.3(8)	O(6P')-Cl(2)-O(5P')	122.1(7)
C(46')-C(45')-C(44')	120.4(8)	O(6P')-Cl(2)-O(7P)	137.8(10)
C(45')-C(46')-C(41')	120.5(8)	O(5P')-Cl(2)-O(7P)	97.0(11)
N(4')-C(50')-C(51')	111.2(6)	O(6P')-Cl(2)-O(5P)	99.5(10)

O(5P')-Cl(2)-O(5P)	31.6(7)	O(5P')-Cl(2)-O(7P')	115.8(8)
O(7P)-Cl(2)-O(5P)	108.3(8)	O(7P)-Cl(2)-O(7P')	32.1(7)
O(6P')-Cl(2)-O(8P)	85.4(8)	O(5P)-Cl(2)-O(7P')	137.5(9)
O(5P')-Cl(2)-O(8P)	92.5(9)	O(8P)-Cl(2)-O(7P')	82.7(9)
O(7P)-Cl(2)-O(8P)	109.9(8)	O(6P)-Cl(2)-O(7P')	101.3(11)
O(5P)-Cl(2)-O(8P)	114.4(8)	O(5P')-O(5P)-Cl(2)	73.3(12)
O(6P')-Cl(2)-O(6P)	34.4(7)	O(5P)-O(5P')-Cl(2)	75.2(12)
O(5P')-Cl(2)-O(6P)	138.2(10)	O(6P')-O(6P)-Cl(2)	70.6(11)
O(7P)-Cl(2)-O(6P)	105.6(9)	O(6P)-O(6P')-Cl(2)	75.0(11)
O(5P)-Cl(2)-O(6P)	106.9(8)	O(7P')-O(7P)-Cl(2)	75.8(12)
O(8P)-Cl(2)-O(6P)	111.4(8)	O(7P)-O(7P')-Cl(2)	72.1(12)
O(6P')-Cl(2)-O(7P')	121.2(8)		

TABELA 19 – Parâmetros anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para o complexo $\{[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BBPMP})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_2)_2\text{CO}][\text{ClO}_4]\} \{[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BBPMP})(\text{H}_2\text{O})_4][\text{ClO}_4]\}$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni(1)	28(1)	30(1)	48(1)	1(1)	9(1)	-2(1)
Ni(2)	26(1)	30(1)	49(1)	2(1)	8(1)	1(1)
O(1)	23(3)	28(3)	46(3)	-1(2)	19(2)	1(2)
O(2W)	42(3)	36(3)	65(4)	8(3)	20(3)	10(3)
O(3W)	43(3)	42(3)	66(4)	-8(3)	13(3)	-6(3)
O(4W)	26(3)	28(3)	65(4)	16(3)	15(2)	3(2)
O(20)	26(3)	31(3)	58(3)	11(3)	9(3)	-1(2)
O(40)	28(3)	37(3)	41(3)	5(3)	7(2)	3(2)
O(60)	46(3)	48(3)	74(4)	-16(3)	21(3)	-8(3)
N(1)	24(3)	26(3)	44(4)	3(3)	2(3)	-1(3)
N(4)	27(3)	30(4)	47(4)	1(3)	10(3)	1(3)
N(32)	32(4)	37(4)	41(4)	-3(3)	3(3)	1(3)
N(52)	40(4)	35(4)	47(4)	-2(3)	3(3)	-4(3)
N(62)	45(4)	71(5)	67(5)	-3(4)	23(4)	2(4)
N(63)	83(6)	70(6)	94(6)	-25(5)	35(5)	-2(5)
C(2)	39(5)	46(5)	47(5)	19(4)	3(4)	2(4)
C(3)	28(4)	38(5)	53(5)	-3(4)	10(4)	0(4)
C(5)	78(7)	88(8)	78(7)	-14(6)	45(6)	15(6)
C(11)	31(4)	34(4)	40(5)	5(4)	8(4)	1(3)
C(12)	28(4)	31(4)	40(5)	-4(4)	10(4)	4(3)
C(13)	25(4)	38(5)	52(5)	-11(4)	11(4)	-6(3)
C(14)	29(4)	45(5)	59(6)	-6(4)	18(4)	4(4)
C(15)	30(4)	56(6)	48(5)	-12(5)	22(4)	-5(4)
C(16)	44(5)	69(6)	46(5)	-5(5)	16(4)	-19(5)
C(20)	40(5)	27(4)	72(6)	4(4)	6(4)	6(4)
C(21)	29(4)	28(4)	45(5)	4(4)	12(4)	3(3)
C(22)	35(5)	27(4)	59(6)	4(4)	13(4)	7(4)
C(23)	28(4)	40(5)	68(6)	6(4)	7(4)	5(4)

C(24)	36(5)	42(5)	72(7)	1(5)	-9(5)	1(4)
C(25)	42(5)	71(6)	53(6)	3(5)	2(5)	16(5)
C(26)	39(5)	45(5)	63(6)	9(5)	14(4)	6(4)
C(30)	31(4)	42(5)	68(6)	4(4)	13(4)	-9(4)
C(31)	28(4)	47(5)	51(5)	-7(4)	2(4)	-12(4)
C(33)	37(5)	56(6)	56(6)	6(5)	7(4)	-1(4)
C(34)	42(6)	63(6)	85(7)	0(6)	-13(5)	10(5)
C(35)	36(5)	101(8)	93(8)	22(7)	19(6)	3(6)
C(36)	25(5)	73(7)	77(7)	11(6)	10(5)	-17(5)
C(40)	30(4)	30(4)	59(6)	8(4)	9(4)	6(4)
C(41)	31(4)	32(4)	50(5)	11(4)	8(4)	-2(4)
C(42)	27(4)	55(6)	43(5)	7(4)	4(4)	-2(4)
C(43)	57(6)	56(6)	54(6)	-2(5)	11(5)	5(5)
C(44)	65(6)	89(8)	44(6)	14(6)	-16(5)	16(6)
C(45)	51(6)	109(9)	68(7)	35(7)	-11(5)	20(6)
C(46)	38(5)	49(5)	69(7)	27(5)	7(5)	6(4)
C(50)	48(5)	43(5)	56(6)	-11(5)	14(4)	6(4)
C(51)	42(5)	27(4)	57(6)	-11(4)	7(4)	-5(4)
C(53)	48(5)	53(6)	44(6)	2(5)	-2(4)	-1(4)
C(54)	48(6)	67(6)	59(7)	8(5)	-12(5)	-4(5)
C(55)	65(7)	91(8)	52(6)	10(6)	8(5)	-12(6)
C(56)	56(6)	58(6)	57(6)	-22(5)	5(5)	7(5)
C(61)	66(7)	33(5)	65(6)	-4(5)	22(5)	-6(5)
Ni(1')	27(1)	32(1)	55(1)	2(1)	11(1)	0(1)
Ni(2')	34(1)	30(1)	62(1)	3(1)	9(1)	-2(1)
O(1')	33(3)	34(3)	47(3)	2(2)	19(3)	-1(2)
O(1W')	33(3)	45(3)	111(5)	7(3)	18(3)	-3(3)
O(2W')	26(3)	33(3)	73(4)	5(3)	14(3)	1(2)
O(3W')	63(4)	42(3)	106(5)	-8(3)	22(4)	5(3)
O(4W')	68(4)	44(3)	53(4)	8(3)	14(3)	6(3)
O(20')	36(3)	42(3)	62(4)	7(3)	18(3)	5(3)
O(40')	30(3)	36(3)	85(4)	12(3)	10(3)	-1(3)
N(1')	40(4)	31(4)	58(4)	4(4)	16(3)	4(3)
N(4')	31(4)	43(4)	64(5)	15(4)	4(3)	3(3)
N(32')	37(4)	43(4)	71(5)	-14(4)	14(4)	-3(3)
N(52')	40(4)	33(4)	67(5)	-4(4)	9(4)	-3(3)
C(2')	24(4)	40(5)	54(5)	4(4)	8(4)	6(4)
C(3')	44(5)	59(6)	58(6)	13(5)	4(4)	-5(5)
C(5')	78(7)	124(9)	84(7)	10(7)	55(6)	2(7)
C(11')	26(4)	45(5)	36(5)	9(4)	7(4)	-2(4)
C(12')	39(5)	38(5)	29(4)	5(4)	1(4)	-9(4)
C(13')	26(4)	50(5)	49(5)	4(4)	11(4)	-8(4)
C(14')	60(6)	43(5)	81(7)	16(5)	32(5)	-7(5)
C(15')	47(5)	78(7)	55(6)	-9(5)	25(5)	-13(5)
C(16')	47(5)	51(5)	46(5)	-6(4)	19(4)	-3(4)
C(20')	34(5)	32(5)	81(7)	19(5)	13(4)	7(4)
C(21')	25(4)	45(5)	54(6)	20(4)	16(4)	-2(4)

C(22')	35(5)	38(5)	67(6)	19(5)	29(5)	3(4)
C(23')	72(7)	57(6)	40(6)	8(5)	4(5)	2(5)
C(24')	76(7)	77(7)	56(7)	12(6)	-3(6)	2(6)
C(25')	61(7)	75(8)	75(8)	32(6)	-3(6)	9(6)
C(26')	50(6)	49(6)	65(7)	22(5)	21(5)	17(5)
C(30')	45(5)	33(5)	85(7)	-16(5)	15(5)	1(4)
C(31')	43(5)	53(6)	72(7)	-29(5)	3(5)	-2(5)
C(33')	72(7)	80(7)	51(7)	2(6)	0(5)	15(6)
C(34')	118(10)	134(11)	59(8)	-7(7)	-12(7)	64(9)
C(35')	108(10)	195(15)	54(8)	-35(9)	-10(7)	65(10)
C(36')	85(8)	135(11)	79(9)	-45(8)	4(7)	27(8)
C(40')	53(6)	45(5)	86(7)	25(5)	10(5)	-2(5)
C(41')	44(5)	39(5)	74(6)	-1(5)	13(5)	2(4)
C(42')	36(5)	28(4)	73(6)	6(4)	3(5)	5(4)
C(43')	38(5)	44(5)	67(6)	5(5)	9(4)	5(4)
C(44')	37(5)	62(6)	73(7)	-1(5)	5(5)	4(5)
C(45')	69(7)	54(6)	54(6)	3(5)	-8(5)	17(5)
C(46')	51(6)	41(5)	68(6)	10(5)	6(5)	2(4)
C(50')	40(5)	40(5)	95(7)	16(5)	15(5)	-2(4)
C(51')	41(5)	30(5)	86(7)	-1(5)	-2(5)	-7(4)
C(53')	45(5)	44(5)	62(6)	6(5)	8(5)	-4(4)
C(54')	42(6)	92(8)	76(7)	10(6)	1(5)	1(6)
C(55')	34(5)	79(7)	87(8)	-5(6)	-5(5)	11(5)
C(56')	31(5)	68(6)	89(7)	12(6)	11(5)	-12(5)
Cl(1)	170(4)	190(4)	122(3)	0(3)	23(3)	-25(4)
Cl(2)	143(3)	69(2)	142(3)	20(2)	36(3)	28(2)

TABELA 20 – Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros isotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) dos átomos de hidrogênio no complexo $\{[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BBPMP})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_2)_2\text{CO}][\text{ClO}_4]\} \{[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BBPMP})(\text{H}_2\text{O})_4][\text{ClO}_4]\}$.

	x	y	z	U(eq)
H(2WA)	1330	6291	7179	56
H(2WB)	1955	5873	7147	56
H(3WA)	2856	8027	8284	60
H(3WB)	3059	7788	7715	60
H(4WA)	3347	6675	7951	47
H(4WB)	2855	6153	8275	47
H(62B)	2566	4908	7662	71
H(62A)	2861	4531	7087	71
H(63A)	764	4119	6633	96
H(63B)	1623	4042	6414	96
H(2A)	1513	5657	9175	53
H(2B)	792	5301	9413	53

H(3A)	-168	7202	7698	47
H(3B)	-535	7703	8048	47
H(5A)	-2095	6708	9393	117
H(5B)	-1453	7057	9841	117
H(5C)	-1522	6359	9877	117
H(14)	-1097	7363	8805	52
H(16)	-361	5863	9604	63
H(20A)	1415	4346	8416	56
H(20B)	1225	4361	9035	56
H(23)	3934	5607	8674	54
H(24)	4597	5219	9499	62
H(25)	3897	4522	9982	67
H(26)	2502	4272	9648	58
H(30A)	-289	4845	8803	56
H(30B)	-35	4506	8284	56
H(33)	-358	6171	7073	60
H(34)	-1811	6341	7056	79
H(35)	-2504	5858	7721	91
H(36)	-1742	5193	8335	70
H(40A)	250	8470	7664	47
H(40B)	1226	8372	7625	47
H(43)	849	6803	6231	66
H(44)	-257	7237	5633	82
H(45)	-961	8068	5913	93
H(46)	-517	8467	6803	62
H(50C)	402	8212	8745	58
H(50D)	1292	8416	8593	58
H(53)	2796	6665	9209	59
H(54)	2657	6735	10137	72
H(55)	1620	7364	10416	83
H(56)	861	7996	9750	69
H(1WC)	2664	5933	6867	75
H(1WD)	3320	5681	7162	75
H(2WC)	3121	7547	6873	52
H(2WD)	2445	6983	6869	52
H(3WC)	4965	8886	7924	83
H(3WD)	4230	9124	7601	83
H(4WC)	4494	7337	7890	66
H(4WD)	4503	7836	8167	66
H(2'1)	6026	6506	7255	47
H(2'2)	6377	6019	6882	47
H(3'1)	4215	8038	5871	65
H(3'2)	4887	8403	5591	65
H(5'1)	7814	7116	5501	136
H(5'2)	7153	7342	4991	136
H(5'3)	7228	6658	5127	136
H(14')	6028	7879	5345	71

H(16')	6887	6358	6100	56
H(20C)	5544	5227	7320	58
H(20D)	4569	5345	7346	58
H(23')	4838	6896	8709	68
H(24')	5974	6514	9330	85
H(25')	6745	5711	9042	86
H(26')	6359	5293	8197	64
H(30C)	4564	5265	6390	65
H(30D)	5471	5454	6257	65
H(33')	3095	6989	5654	83
H(34')	3310	6897	4752	128
H(35')	4277	6180	4527	146
H(36')	5020	5618	5216	120
H(40C)	4583	9350	6028	74
H(40D)	4537	9375	6671	74
H(43')	1863	8292	6607	60
H(44')	1074	8858	5942	69
H(45')	1744	9544	5445	73
H(46')	3212	9617	5584	65
H(50A)	5926	9156	6717	70
H(50B)	6103	8806	6184	70
H(53')	6278	7528	7949	61
H(54')	7654	7273	7878	85
H(55')	8300	7720	7173	82
H(56')	7535	8376	6566	75

TABELA 21 - Ligações de hidrogênio [Å e °] no complexo
 $\{[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BBPMP})(\text{H}_2\text{O})_3((\text{NH}_2)_2\text{CO})][\text{ClO}_4]\} \{[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BBPMP})(\text{H}_2\text{O})_4][\text{ClO}_4]\}$.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(2W)-H(2WA)...O(40)	0.83	1.82	2.625(6)	161.6
O(2W)-H(2WB)...O(1W')	0.85	2.12	2.951(7)	164.4
O(3W)-H(3WA)...O(6P)#1	0.87	2.09	2.764(18)	134.1
O(3W)-H(3WA)...O(6P')#1	0.87	2.26	2.915(15)	132.4
O(3W)-H(3WB)...O(4W')	0.93	2.28	2.983(7)	132.2
O(3W)-H(3WB)...O(40')	0.93	2.31	3.034(7)	134.2
O(4W)-H(4WA)...O(20')	1.05	1.65	2.668(6)	161.9
O(4W)-H(4WB)...O(20)	1.04	1.75	2.623(6)	138.9
N(62)-H(62A)...O(2P)#2	1.01	2.03	3.013(10)	162.5
N(62)-H(62A)...O(2P')#2	1.01	2.30	3.12(3)	137.1
N(62)-H(62B)...O(20)	1.08	1.76	2.797(8)	158.8
N(63)-H(63B)...O(1P)#2	1.03	2.23	3.076(13)	138.2
N(63)-H(63B)...O(1P')#2	1.03	2.19	3.15(2)	154.5
O(1W')-H(1WC)...O(2W)	0.84	2.18	2.951(7)	152.3
O(2W')-H(2WC)...O(40')	1.03	1.64	2.652(7)	166.3

O(2W')-H(2WD)...O(40)	1.00	1.85	2.773(6)	152.9
O(3W')-H(3WC)...O(2P)#1	0.83	2.19	2.723(10)	122.1
O(3W')-H(3WC)...O(2P')#1	0.83	2.13	2.66(3)	121.9
O(3W')-H(3WD)...O(7P)#1	0.94	1.98	2.855(17)	153.6
O(3W')-H(3WD)...O(7P')#1	0.94	2.11	3.04(2)	168.9
O(4W')-H(4WC)...O(20')	0.87	1.74	2.577(7)	159.3
O(4W')-H(4WD)...O(4P)#1	0.80	2.51	3.036(13)	124.4
O(4W')-H(4WD)...O(4P')#1	0.80	3.37	3.86(4)	123.3

Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes:

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

Apêndice 3

Tabelas Cristalográficas suplementares do complexo
 $\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{H}_2\text{BBPMP})(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4$

TABELA 22 – Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros isotrópicos equivalentes ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para o complexo $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{H}_2\text{BBPMP})(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4$.

	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	11275(1)	8676(1)	-1702(1)	42(1)
Ni(2)	13066(1)	10290(1)	-1303(1)	41(1)
O(1)	11795(3)	9664(2)	-1844(2)	43(1)
O(1W)	11143(4)	9005(2)	-839(2)	59(1)
O(2W)	14238(3)	9503(2)	-1281(2)	52(1)
O(20)	10793(4)	7718(2)	-1429(2)	60(1)
O(40)	14442(4)	10824(3)	-746(2)	67(1)
O(61)	12994(3)	8345(2)	-1381(2)	57(1)
O(62)	12773(5)	7224(3)	-1280(3)	80(2)
O(71)	12656(3)	9995(2)	-455(2)	47(1)
O(72)	13880(4)	10608(2)	252(2)	58(1)
N(1)	9493(4)	8826(2)	-2091(2)	42(1)
N(4)	13556(4)	10763(3)	-2059(2)	48(1)
N(32)	11304(4)	8447(3)	-2611(2)	47(1)
N(52)	11839(4)	11056(3)	-1439(2)	51(1)
C(2)	9314(5)	9581(3)	-2116(3)	50(2)
C(3)	13109(5)	10323(4)	-2623(3)	57(2)
C(5)	9307(8)	10731(5)	-4166(4)	95(3)
C(11)	9984(5)	9922(3)	-2545(3)	48(2)
C(12)	11208(5)	9950(3)	-2382(3)	40(1)
C(13)	11800(5)	10269(4)	-2784(3)	53(2)
C(14)	11167(7)	10537(4)	-3345(3)	64(2)
C(15)	9949(7)	10478(4)	-3520(3)	65(2)
C(16)	9387(6)	10198(3)	-3113(3)	58(2)
C(20)	8718(5)	8526(3)	-1710(3)	52(2)
C(21)	8737(5)	7758(3)	-1684(3)	52(2)
C(22)	9758(6)	7377(3)	-1545(3)	55(2)
C(23)	9723(7)	6669(4)	-1499(3)	65(2)
C(24)	8660(8)	6330(4)	-1624(4)	77(2)
C(25)	7634(8)	6698(4)	-1785(4)	80(2)
C(26)	7686(6)	7397(4)	-1806(3)	69(2)
C(30)	9200(5)	8532(3)	-2734(3)	46(2)
C(31)	10251(5)	8486(3)	-3012(3)	49(2)
C(33)	12267(6)	8430(4)	-2853(3)	59(2)
C(34)	12220(7)	8407(5)	-3475(4)	81(2)
C(35)	11167(8)	8421(5)	-3862(4)	89(3)
C(36)	10156(6)	8469(4)	-3648(3)	69(2)
C(40)	14858(6)	10810(4)	-1978(3)	58(2)
C(41)	15471(5)	11277(3)	-1467(3)	49(2)
C(42)	15284(5)	11247(3)	-869(3)	48(2)
C(43)	15943(6)	11631(4)	-389(3)	59(2)
C(44)	16794(6)	12058(4)	-516(4)	66(2)

C(45)	17001(6)	12110(4)	-1100(4)	65(2)
C(46)	16337(5)	11705(3)	-1582(3)	56(2)
C(50)	13007(6)	11455(3)	-2137(3)	56(2)
C(51)	11882(6)	11480(3)	-1902(3)	50(2)
C(53)	10879(6)	11067(4)	-1202(3)	56(2)
C(54)	9948(7)	11481(4)	-1417(4)	70(2)
C(55)	10012(7)	11932(4)	-1890(4)	84(3)
C(56)	10988(7)	11923(4)	-2140(4)	70(2)
C(63)	13388(6)	7748(4)	-1279(3)	54(2)
C(64)	14703(6)	7676(5)	-1151(4)	92(3)
C(73)	13023(5)	10218(3)	94(3)	45(2)
C(74)	12385(6)	9983(4)	586(3)	64(2)
Cl(1)	671(2)	6016(1)	1971(2)	105(1)
O(1P)	264(15)	6417(7)	2427(7)	149(6)
O(1P')	340(3)	6099(14)	2548(10)	198(15)
O(2P)	1429(12)	5517(7)	2270(7)	187(9)
O(2P')	1250(2)	5397(9)	1973(13)	202(14)
O(3P)	-309(10)	5708(8)	1592(7)	145(6)
O(3P')	-320(17)	6038(13)	1494(12)	165(14)
O(4P)	1204(15)	6451(9)	1620(7)	166(8)
O(4P')	1433(17)	6555(10)	1913(12)	118(9)
O(1S)	9878(8)	8406(5)	-115(4)	135(3)
N(1S)	8863(6)	7469(4)	18(3)	73(2)
C(1S)	9805(10)	7815(7)	-46(5)	107(3)
C(2S)	8873(14)	6742(8)	96(6)	168(6)
C(3S)	7776(10)	7757(7)	-24(6)	146(5)
O(2S)	7880(4)	8920(2)	-4970(18)	325(19)
N(2S)	6660(2)	9610(15)	-4883(13)	172(9)
C(4S)	7190(3)	9010(2)	-4609(19)	207(15)
C(5S)	6840(2)	9853(14)	-5501(13)	157(10)
C(6S)	5550(3)	9910(3)	-4860(2)	280(2)

TABELA 23 - Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações para o complexo $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{H}_2\text{BBPMP})(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4$.

Ni(1)-O(1W)	2.050(4)	Ni(2)-O(1)	2.089(4)
Ni(1)-N(32)	2.061(5)	Ni(2)-N(4)	2.095(5)
Ni(1)-O(1)	2.072(4)	Ni(2)-O(71)	2.113(4)
Ni(1)-O(20)	2.084(4)	O(1)-C(12)	1.355(6)
Ni(1)-O(61)	2.087(4)	O(20)-C(22)	1.358(7)
Ni(1)-N(1)	2.097(5)	O(40)-C(42)	1.361(7)
Ni(2)-N(52)	2.053(5)	O(61)-C(63)	1.259(8)
Ni(2)-O(2W)	2.057(4)	O(62)-C(63)	1.252(8)
Ni(2)-O(40)	2.081(4)	O(71)-C(73)	1.271(7)

O(72)-C(73)	1.249(7)	Cl(1)-O(4P)	1.390(10)
N(1)-C(20)	1.489(8)	Cl(1)-O(2P')	1.390(13)
N(1)-C(2)	1.491(7)	Cl(1)-O(3P)	1.399(10)
N(1)-C(30)	1.498(7)	Cl(1)-O(4P')	1.407(13)
N(4)-C(50)	1.493(8)	Cl(1)-O(1P')	1.420(14)
N(4)-C(40)	1.500(8)	Cl(1)-O(1P)	1.439(10)
N(4)-C(3)	1.509(8)	O(1P)-O(1P')	0.67(3)
N(32)-C(33)	1.352(8)	O(2P)-O(2P')	0.68(3)
N(32)-C(31)	1.353(8)	O(3P)-O(3P')	0.68(3)
N(52)-C(51)	1.324(8)	O(4P)-O(4P')	0.67(3)
N(52)-C(53)	1.342(8)	O(1S)-C(1S)	1.174(13)
C(2)-C(11)	1.511(9)	N(1S)-C(1S)	1.330(12)
C(3)-C(13)	1.501(8)	N(1S)-C(3S)	1.378(12)
C(5)-C(15)	1.540(10)	N(1S)-C(2S)	1.432(15)
C(11)-C(12)	1.401(8)	O(2S)-C(4S)	1.275(19)
C(11)-C(16)	1.403(9)	N(2S)-C(4S)	1.40(4)
C(12)-C(13)	1.389(9)	N(2S)-C(6S)	1.444(19)
C(13)-C(14)	1.397(9)	N(2S)-C(5S)	1.50(3)
C(14)-C(15)	1.399(10)		
C(15)-C(16)	1.342(10)	O(1W)-Ni(1)-N(32)	173.3(2)
C(20)-C(21)	1.503(9)	O(1W)-Ni(1)-O(1)	86.09(16)
C(21)-C(22)	1.386(9)	N(32)-Ni(1)-O(1)	89.26(18)
C(21)-C(26)	1.394(8)	O(1W)-Ni(1)-O(20)	86.13(18)
C(22)-C(23)	1.392(9)	N(32)-Ni(1)-O(20)	98.7(2)
C(23)-C(24)	1.384(10)	O(1)-Ni(1)-O(20)	171.97(17)
C(24)-C(25)	1.379(11)	O(1W)-Ni(1)-O(61)	92.67(19)
C(25)-C(26)	1.371(11)	N(32)-Ni(1)-O(61)	92.38(19)
C(30)-C(31)	1.495(8)	O(1)-Ni(1)-O(61)	92.65(16)
C(31)-C(36)	1.385(9)	O(20)-Ni(1)-O(61)	85.78(17)
C(34)-C(35)	1.338(12)	O(1W)-Ni(1)-N(1)	93.65(18)
C(35)-C(36)	1.372(10)	N(32)-Ni(1)-N(1)	82.02(19)
C(40)-C(41)	1.506(9)	O(1)-Ni(1)-N(1)	96.12(17)
C(41)-C(46)	1.382(9)	O(20)-Ni(1)-N(1)	86.31(18)
C(41)-C(42)	1.385(9)	O(61)-Ni(1)-N(1)	169.52(18)
C(42)-C(43)	1.388(9)	N(52)-Ni(2)-O(2W)	173.10(19)
C(43)-C(44)	1.376(9)	N(52)-Ni(2)-O(40)	98.4(2)
C(44)-C(45)	1.367(10)	O(2W)-Ni(2)-O(40)	86.28(19)
C(45)-C(46)	1.415(10)	N(52)-Ni(2)-O(1)	87.51(17)
C(50)-C(51)	1.521(10)	O(2W)-Ni(2)-O(1)	87.87(16)
C(51)-C(56)	1.372(9)	O(40)-Ni(2)-O(1)	174.02(19)
C(53)-C(54)	1.357(10)	N(52)-Ni(2)-N(4)	82.4(2)
C(54)-C(55)	1.382(11)	O(2W)-Ni(2)-N(4)	92.93(19)
C(55)-C(56)	1.375(11)	O(40)-Ni(2)-N(4)	86.29(18)
C(63)-C(64)	1.511(9)	O(1)-Ni(2)-N(4)	95.22(17)
C(73)-C(74)	1.518(9)	N(52)-Ni(2)-O(71)	92.32(19)
Cl(1)-O(3P')	1.385(13)	O(2W)-Ni(2)-O(71)	93.13(17)
Cl(1)-O(2P)	1.385(10)	O(40)-Ni(2)-O(71)	84.98(16)

O(1)-Ni(2)-O(71)	94.15(15)	O(20)-C(22)-C(21)	118.0(6)
N(4)-Ni(2)-O(71)	169.02(18)	O(20)-C(22)-C(23)	121.0(6)
C(12)-O(1)-Ni(1)	114.1(3)	C(21)-C(22)-C(23)	121.0(6)
C(12)-O(1)-Ni(2)	114.8(3)	C(24)-C(23)-C(22)	120.1(8)
Ni(1)-O(1)-Ni(2)	131.16(19)	C(25)-C(24)-C(23)	119.9(7)
C(22)-O(20)-Ni(1)	132.4(4)	C(26)-C(25)-C(24)	119.1(7)
C(42)-O(40)-Ni(2)	133.6(4)	C(25)-C(26)-C(21)	122.9(8)
C(63)-O(61)-Ni(1)	129.6(4)	C(31)-C(30)-N(1)	112.0(5)
C(73)-O(71)-Ni(2)	130.9(4)	N(32)-C(31)-C(36)	121.3(6)
C(20)-N(1)-C(2)	108.3(5)	N(32)-C(31)-C(30)	116.8(5)
C(20)-N(1)-C(30)	110.0(4)	C(36)-C(31)-C(30)	121.9(6)
C(2)-N(1)-C(30)	110.2(5)	N(32)-C(33)-C(34)	123.2(7)
C(20)-N(1)-Ni(1)	112.9(4)	C(35)-C(34)-C(33)	117.9(7)
C(2)-N(1)-Ni(1)	105.9(3)	C(34)-C(35)-C(36)	121.9(8)
C(30)-N(1)-Ni(1)	109.4(3)	C(35)-C(36)-C(31)	117.9(7)
C(50)-N(4)-C(40)	111.1(5)	N(4)-C(40)-C(41)	115.5(6)
C(50)-N(4)-C(3)	111.0(5)	C(46)-C(41)-C(42)	118.5(6)
C(40)-N(4)-C(3)	107.0(5)	C(46)-C(41)-C(40)	118.6(6)
C(50)-N(4)-Ni(2)	107.8(4)	C(42)-C(41)-C(40)	122.6(6)
C(40)-N(4)-Ni(2)	112.6(4)	O(40)-C(42)-C(41)	119.3(5)
C(3)-N(4)-Ni(2)	107.4(4)	O(40)-C(42)-C(43)	118.9(6)
C(33)-N(32)-C(31)	117.6(6)	C(41)-C(42)-C(43)	121.8(6)
C(33)-N(32)-Ni(1)	125.8(4)	C(44)-C(43)-C(42)	118.6(7)
C(31)-N(32)-Ni(1)	114.5(4)	C(45)-C(44)-C(43)	121.7(7)
C(51)-N(52)-C(53)	117.9(6)	C(44)-C(45)-C(46)	118.9(6)
C(51)-N(52)-Ni(2)	115.1(5)	N(4)-C(50)-C(51)	112.0(5)
C(53)-N(52)-Ni(2)	125.1(5)	N(52)-C(51)-C(56)	122.4(7)
N(1)-C(2)-C(11)	111.8(5)	N(52)-C(51)-C(50)	115.2(5)
C(13)-C(3)-N(4)	112.8(5)	C(56)-C(51)-C(50)	122.4(6)
C(12)-C(11)-C(16)	119.6(6)	N(52)-C(53)-C(54)	123.5(7)
C(12)-C(11)-C(2)	120.1(5)	C(53)-C(54)-C(55)	118.2(8)
C(16)-C(11)-C(2)	120.3(6)	C(56)-C(55)-C(54)	118.9(7)
O(1)-C(12)-C(13)	121.1(5)	C(51)-C(56)-C(55)	119.2(7)
O(1)-C(12)-C(11)	120.1(5)	O(62)-C(63)-O(61)	124.9(6)
C(13)-C(12)-C(11)	118.8(5)	O(62)-C(63)-C(64)	119.1(7)
C(12)-C(13)-C(14)	119.4(6)	O(61)-C(63)-C(64)	116.0(7)
C(12)-C(13)-C(3)	120.7(6)	O(72)-C(73)-O(71)	124.0(6)
C(14)-C(13)-C(3)	119.9(6)	O(72)-C(73)-C(74)	118.6(5)
C(13)-C(14)-C(15)	121.7(7)	O(71)-C(73)-C(74)	117.4(6)
C(16)-C(15)-C(14)	118.0(6)	O(3P')-Cl(1)-O(2P)	136.6(13)
C(16)-C(15)-C(5)	122.6(7)	O(3P')-Cl(1)-O(4P)	87.8(13)
C(14)-C(15)-C(5)	119.4(8)	O(2P)-Cl(1)-O(4P)	112.2(9)
C(15)-C(16)-C(11)	122.3(6)	O(3P')-Cl(1)-O(2P')	111.1(10)
N(1)-C(20)-C(21)	114.3(5)	O(2P)-Cl(1)-O(2P')	28.5(11)
C(22)-C(21)-C(26)	116.9(6)	O(4P)-Cl(1)-O(2P')	104.7(17)
C(22)-C(21)-C(20)	123.4(5)	O(3P')-Cl(1)-O(3P)	28.2(11)
C(26)-C(21)-C(20)	119.6(6)	O(2P)-Cl(1)-O(3P)	109.8(8)

O(4P)-Cl(1)-O(3P)	110.0(8)	O(4P')-Cl(1)-O(1P)	88.2(13)
O(2P')-Cl(1)-O(3P)	88.1(13)	O(1P')-Cl(1)-O(1P)	27.2(11)
O(3P')-Cl(1)-O(4P')	110.5(9)	O(1P')-O(1P)-Cl(1)	74.8(16)
O(2P)-Cl(1)-O(4P')	102.6(13)	O(1P)-O(1P')-Cl(1)	78.0(16)
O(4P)-Cl(1)-O(4P')	27.9(11)	O(2P')-O(2P)-Cl(1)	76.2(16)
O(2P')-Cl(1)-O(4P')	109.4(11)	O(2P)-O(2P')-Cl(1)	75.3(15)
O(3P)-Cl(1)-O(4P')	136.3(12)	O(3P')-O(3P)-Cl(1)	74.7(16)
O(3P')-Cl(1)-O(1P')	109.1(11)	O(3P)-O(3P')-Cl(1)	77.0(15)
O(2P)-Cl(1)-O(1P')	85.9(14)	O(4P')-O(4P)-Cl(1)	77.4(16)
O(4P)-Cl(1)-O(1P')	132.4(15)	O(4P)-O(4P')-Cl(1)	74.7(16)
O(2P')-Cl(1)-O(1P')	109.2(9)	C(1S)-N(1S)-C(3S)	124.2(10)
O(3P)-Cl(1)-O(1P')	103.6(19)	C(1S)-N(1S)-C(2S)	122.2(11)
O(4P')-Cl(1)-O(1P')	107.4(10)	C(3S)-N(1S)-C(2S)	113.4(10)
O(3P')-Cl(1)-O(1P)	99.4(17)	O(1S)-C(1S)-N(1S)	127.0(12)
O(2P)-Cl(1)-O(1P)	109.1(8)	C(4S)-N(2S)-C(6S)	130(4)
O(4P)-Cl(1)-O(1P)	108.4(8)	C(4S)-N(2S)-C(5S)	122(3)
O(2P')-Cl(1)-O(1P)	135.4(14)	C(6S)-N(2S)-C(5S)	102(3)
O(3P)-Cl(1)-O(1P)	107.3(8)	O(2S)-C(4S)-N(2S)	97(4)

TABELA 24 – Parâmetros anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para o complexo $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{H}_2\text{BBPMP})(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni(1)	34(1)	40(1)	49(1)	-4(1)	4(1)	-4(1)
Ni(2)	41(1)	40(1)	39(1)	1(1)	4(1)	-7(1)
O(1)	36(2)	47(2)	42(2)	0(2)	1(2)	-5(2)
O(1W)	65(3)	63(3)	49(3)	-7(2)	12(2)	-27(2)
O(2W)	38(2)	56(3)	56(3)	-3(2)	-5(2)	1(2)
O(20)	48(2)	40(2)	89(4)	4(2)	8(2)	-3(2)
O(40)	74(3)	79(3)	49(3)	-8(2)	16(2)	-37(3)
O(61)	37(2)	47(3)	79(3)	0(2)	-3(2)	-2(2)
O(62)	68(3)	47(3)	121(5)	2(3)	12(3)	9(3)
O(71)	52(2)	45(2)	41(2)	2(2)	3(2)	-11(2)
O(72)	53(3)	75(3)	41(2)	-5(2)	1(2)	-11(2)
N(1)	35(2)	41(3)	51(3)	-5(2)	9(2)	-3(2)
N(4)	48(3)	51(3)	43(3)	1(2)	7(2)	-17(2)
N(32)	38(3)	44(3)	59(3)	-15(2)	11(2)	0(2)
N(52)	49(3)	47(3)	52(3)	-4(3)	2(3)	-7(2)
C(2)	36(3)	45(4)	68(4)	-6(3)	7(3)	9(3)
C(3)	53(4)	77(5)	41(4)	-1(3)	11(3)	-21(4)
C(5)	100(7)	103(7)	66(6)	12(5)	-18(5)	6(6)
C(11)	43(3)	36(3)	59(4)	-7(3)	0(3)	4(3)
C(12)	44(3)	29(3)	43(3)	3(2)	0(3)	-2(3)
C(13)	52(4)	61(4)	41(3)	-5(3)	1(3)	-6(3)
C(14)	80(5)	64(5)	43(4)	4(3)	0(3)	-10(4)

C(15)	76(5)	47(4)	61(5)	4(3)	-13(4)	8(4)
C(16)	45(4)	50(4)	68(5)	1(3)	-11(3)	3(3)
C(20)	34(3)	56(4)	66(4)	-9(3)	13(3)	-4(3)
C(21)	49(4)	51(4)	62(4)	-9(3)	21(3)	-14(3)
C(22)	52(4)	55(4)	58(4)	-9(3)	13(3)	-19(3)
C(23)	74(5)	50(4)	75(5)	-7(4)	23(4)	-7(4)
C(24)	94(6)	52(5)	88(6)	-6(4)	26(5)	-32(5)
C(25)	75(6)	72(6)	92(6)	-6(5)	12(5)	-35(5)
C(26)	56(4)	77(5)	77(5)	-6(4)	17(4)	-29(4)
C(30)	41(3)	45(4)	51(4)	-13(3)	7(3)	-6(3)
C(31)	42(3)	48(4)	55(4)	-10(3)	7(3)	-7(3)
C(33)	39(3)	67(5)	73(5)	-20(4)	14(3)	-2(3)
C(34)	60(5)	107(7)	88(6)	-13(5)	39(4)	-2(5)
C(35)	75(6)	144(9)	53(5)	-18(5)	25(4)	-14(6)
C(36)	55(4)	103(6)	44(4)	-7(4)	0(3)	-6(4)
C(40)	53(4)	77(5)	46(4)	1(3)	14(3)	-27(3)
C(41)	44(3)	48(4)	53(4)	3(3)	7(3)	-2(3)
C(42)	44(3)	42(4)	54(4)	0(3)	4(3)	-8(3)
C(43)	55(4)	59(4)	57(4)	-2(3)	2(3)	-10(3)
C(44)	58(4)	58(5)	76(5)	-14(4)	1(4)	-23(4)
C(45)	39(4)	67(5)	84(6)	-3(4)	2(4)	-19(3)
C(46)	41(3)	55(4)	70(5)	8(3)	9(3)	1(3)
C(50)	63(4)	45(4)	52(4)	18(3)	0(3)	-12(3)
C(51)	61(4)	34(3)	46(4)	2(3)	-6(3)	-8(3)
C(53)	63(4)	56(4)	47(4)	-7(3)	10(3)	4(3)
C(54)	63(5)	71(5)	73(5)	-7(4)	7(4)	15(4)
C(55)	68(5)	65(5)	107(7)	15(5)	-6(5)	23(4)
C(56)	73(5)	48(4)	79(5)	16(4)	-6(4)	-3(4)
C(63)	50(4)	56(4)	54(4)	-9(3)	5(3)	11(3)
C(64)	54(4)	94(6)	119(8)	-31(6)	0(4)	24(4)
C(73)	41(3)	52(4)	40(3)	0(3)	2(3)	8(3)
C(74)	73(5)	78(5)	43(4)	5(3)	16(3)	-6(4)
Cl(1)	51(1)	101(2)	155(3)	10(2)	5(1)	2(1)
O(1P)	174(13)	99(10)	190(15)	-8(9)	71(11)	17(9)
O(1P')	250(3)	210(3)	160(2)	10(2)	110(2)	-10(3)
O(2P)	114(10)	90(10)	300(2)	2(12)	-87(12)	16(8)
O(2P')	140(2)	78(14)	330(3)	-103(18)	-80(2)	59(14)
O(3P)	64(8)	167(15)	181(13)	15(10)	-23(8)	-30(9)
O(3P')	76(16)	210(3)	180(2)	20(2)	-36(16)	64(17)
O(4P)	162(15)	194(16)	162(16)	-4(12)	77(13)	-68(11)
O(4P')	65(11)	84(13)	200(3)	-24(15)	24(14)	-12(10)
O(1S)	167(7)	154(7)	100(5)	-28(5)	66(5)	-90(7)
N(1S)	65(4)	86(5)	68(4)	4(4)	15(3)	-17(4)
C(1S)	94(7)	136(10)	93(7)	-16(7)	26(6)	-25(7)
C(2S)	227(17)	182(15)	108(10)	30(10)	63(10)	9(13)
C(3S)	97(8)	202(15)	141(11)	-39(10)	32(8)	-9(9)

TABELA 25 – Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros isotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) dos átomos de hidrogênio no complexo $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{H}_2\text{BBPMP})(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4$.

	x	y	z	U(eq)
H(1WA)	11837	9193	-604	71
H(1WB)	10734	8781	-533	71
H(2WA)	13924	9083	-1381	63
H(2WB)	14857	9368	-917	63
H(20C)	11539	7459	-1377	72
H(40C)	14221	10757	-330	80
H(2A)	9568	9769	-1701	60
H(2B)	8487	9679	-2258	60
H(3A)	13371	10514	-2974	68
H(3B)	13441	9869	-2547	68
H(5A)	8932	11160	-4125	143
H(5B)	8729	10401	-4352	143
H(5C)	9859	10791	-4425	143
H(14)	11565	10760	-3608	77
H(16)	8574	10188	-3212	69
H(20A)	7922	8675	-1878	62
H(20B)	8952	8702	-1290	62
H(23)	10415	6422	-1383	78
H(24)	8638	5856	-1599	92
H(25)	6916	6475	-1879	96
H(26)	6989	7642	-1906	83
H(30A)	8870	8080	-2720	56
H(30B)	8615	8816	-2997	56
H(33)	12997	8434	-2582	71
H(34)	12900	8382	-3626	98
H(35)	11118	8398	-4288	107
H(36)	9430	8489	-3922	83
H(40A)	15027	10965	-2367	70
H(40B)	15185	10355	-1898	70
H(43)	15813	11601	11	70
H(44)	17239	12317	-197	79
H(45)	17569	12408	-1179	78
H(46)	16485	11726	-1979	67
H(50A)	12838	11578	-2573	67
H(50B)	13554	11787	-1912	67
H(53)	10849	10776	-873	67
H(54)	9286	11461	-1250	84
H(55)	9405	12236	-2037	101
H(56)	11041	12213	-2466	84
H(64A)	14937	7569	-1530	137
H(64B)	14945	7315	-855	137
H(64C)	15061	8097	-985	137

H(74A)	11652	10218	531	96
H(74B)	12854	10081	991	96
H(74C)	12247	9500	546	96
H(1S)	10480	7560	-35	128
H(2S1)	8436	6532	-276	253
H(2S2)	8525	6627	438	253
H(2S3)	9665	6580	180	253
H(3S1)	7576	7740	375	219
H(3S2)	7204	7508	-321	219
H(3S3)	7789	8224	-155	219
H(4S)	7062	8761	-4271	248
H(5S1)	6114	10015	-5747	236
H(5S2)	7124	9481	-5713	236
H(5S3)	7407	10217	-5440	236
H(6S1)	5256	9715	-4525	415
H(6S2)	5017	9815	-5247	415
H(6S3)	5626	10396	-4802	415

TABELA 26 - Ligações de hidrogênio [Å e °] no complexo
 $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{H}_2\text{BBPMP})(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4$.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1W)-H(1WA)...O(71)	0.94	1.83	2.637(6)	142.4
O(1W)-H(1WB)...O(1S)	1.01	1.68	2.677(8)	171.3
O(2W)-H(2WA)...O(61)	0.91	1.81	2.677(6)	159.1
O(2W)-H(2WB)...O(72)#1	0.99	1.84	2.804(6)	162.7
O(20)-H(20C)...O(62)	1.00	1.49	2.470(7)	167.4
O(40)-H(40C)...O(72)	1.02	1.45	2.470(6)	175.7

Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes: #1 -x+3,-y+2,-z

Apêndice 4

Tabelas Cristalográficas suplementares do complexo
 $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BPPMP})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{OAc}$

TABELA 27 – Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros isotrópicos equivalentes ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para o complexo $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BPPMP})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{OAc}$.

	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	906(1)	1687(1)	4327(1)	32(1)
Ni(2)	1474(1)	856(1)	2036(1)	31(1)
O(1)	1633(2)	1748(2)	2936(2)	33(1)
O(1W)	1536(2)	-18(2)	4849(2)	41(1)
O(2W)	177(2)	1555(2)	5783(2)	45(1)
O(3W)	1116(2)	22(2)	1083(2)	45(1)
O(4W)	-214(2)	1300(2)	2148(2)	41(1)
O(20)	-641(2)	1776(2)	3824(2)	37(1)
O(40)	1707(2)	-710(2)	3252(2)	38(1)
N(1)	435(2)	3483(2)	3708(2)	35(1)
N(4)	3220(2)	440(2)	1936(2)	35(1)
N(32)	2267(2)	2092(2)	4822(2)	41(1)
N(52)	1736(2)	2245(2)	693(2)	37(1)
C(2)	814(3)	4009(3)	2601(2)	38(1)
C(3)	3817(3)	841(3)	2590(2)	39(1)
C(5)	4719(3)	4848(3)	1487(3)	59(1)
C(11)	2022(3)	3632(3)	2422(2)	34(1)
C(12)	2369(3)	2476(2)	2582(2)	32(1)
C(13)	3469(3)	2096(3)	2371(2)	34(1)
C(14)	4222(3)	2869(3)	2018(2)	41(1)
C(15)	3901(3)	4013(3)	1874(2)	42(1)
C(16)	2800(3)	4376(3)	2080(2)	40(1)
C(21)	-782(3)	3674(3)	3728(2)	40(1)
C(22)	-1279(3)	2760(3)	3751(2)	39(1)
C(23)	-2446(3)	2934(3)	3700(3)	51(1)
C(24)	-3079(3)	3964(4)	3630(3)	61(1)
C(25)	-2589(3)	4847(4)	3608(3)	62(1)
C(26)	-1438(3)	4707(3)	3648(3)	52(1)
C(30)	977(3)	3886(3)	4369(3)	46(1)
C(31)	2135(3)	3197(3)	4672(2)	43(1)
C(33)	3265(3)	1429(3)	5126(3)	54(1)
C(34)	4166(4)	1853(5)	5282(3)	71(1)
C(35)	4032(4)	2985(5)	5118(3)	76(1)
C(36)	3012(4)	3673(4)	4809(3)	59(1)
C(41)	3440(3)	-804(3)	2359(2)	35(1)
C(42)	2618(3)	-1337(3)	3051(2)	36(1)
C(43)	2817(3)	-2535(3)	3496(3)	48(1)
C(44)	3767(3)	-3155(3)	3248(3)	57(1)
C(45)	4549(3)	-2621(3)	2574(3)	52(1)
C(46)	4383(3)	-1433(3)	2126(3)	45(1)
C(50)	3514(3)	1005(3)	828(2)	40(1)
C(51)	2791(3)	2161(3)	340(2)	38(1)

C(53)	1039(3)	3237(3)	274(3)	45(1)
C(54)	1365(4)	4171(3)	-510(3)	58(1)
C(55)	2440(4)	4097(3)	-868(3)	60(1)
C(56)	3170(3)	3083(3)	-441(3)	51(1)
O(1C)	1348(3)	397(3)	7555(2)	85(1)
O(2C)	928(3)	708(4)	8941(3)	103(1)
C(3C)	1501(3)	820(4)	8188(3)	59(1)
C(4C)	2438(6)	1466(8)	7962(5)	160(4)
O(1S)	-3910(18)	1730(4)	470(2)	148(11)
O(1S')	-4097(15)	1970(2)	150(3)	69(9)
O(1S'')	-4030(4)	1560(7)	150(5)	129(19)
C(2S)	-3123(4)	1884(5)	-162(5)	93(2)
N(3S)	-2376(3)	2446(3)	-56(3)	67(1)
C(4S)	-2540(5)	3007(6)	661(5)	114(2)
C(5S)	-1317(4)	2437(4)	-571(4)	83(1)
O(5W)	6619(13)	893(14)	2723(16)	136(7)
O(6W)	-230(9)	3126(8)	7040(9)	151(4)

TABELA 28 - Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações para o complexo $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BPPMP})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{OAc}$.

Ni(1)-O(20)	2.030(2)	N(32)-C(33)	1.342(4)
Ni(1)-O(1W)	2.039(2)	N(52)-C(53)	1.337(4)
Ni(1)-O(1)	2.069(2)	N(52)-C(51)	1.343(4)
Ni(1)-N(32)	2.071(3)	C(2)-C(11)	1.498(4)
Ni(1)-N(1)	2.110(3)	C(3)-C(13)	1.510(4)
Ni(1)-O(2W)	2.131(2)	C(5)-C(15)	1.515(4)
Ni(2)-O(4W)	2.041(2)	C(11)-C(16)	1.397(4)
Ni(2)-O(40)	2.052(2)	C(11)-C(12)	1.407(4)
Ni(2)-O(1)	2.067(2)	C(12)-C(13)	1.392(4)
Ni(2)-N(52)	2.079(3)	C(13)-C(14)	1.399(4)
Ni(2)-N(4)	2.104(3)	C(14)-C(15)	1.393(5)
Ni(2)-O(3W)	2.140(2)	C(15)-C(16)	1.387(5)
O(1)-C(12)	1.343(3)	C(21)-C(26)	1.392(5)
O(20)-C(22)	1.334(4)	C(21)-C(22)	1.411(5)
O(40)-C(42)	1.333(4)	C(22)-C(23)	1.400(5)
N(1)-C(21)	1.456(4)	C(23)-C(24)	1.381(5)
N(1)-C(30)	1.477(4)	C(24)-C(25)	1.371(6)
N(1)-C(2)	1.508(4)	C(25)-C(26)	1.382(5)
N(4)-C(41)	1.455(4)	C(30)-C(31)	1.514(5)
N(4)-C(50)	1.486(4)	C(31)-C(36)	1.385(5)
N(4)-C(3)	1.505(4)	C(33)-C(34)	1.380(5)
N(32)-C(31)	1.339(4)	C(34)-C(35)	1.368(7)

C(35)-C(36)	1.375(6)	O(1)-Ni(2)-N(4)	91.29(9)
C(41)-C(46)	1.379(4)	N(52)-Ni(2)-N(4)	81.47(10)
C(41)-C(42)	1.413(4)	O(4W)-Ni(2)-O(3W)	86.77(9)
C(42)-C(43)	1.400(4)	O(40)-Ni(2)-O(3W)	88.37(9)
C(43)-C(44)	1.388(5)	O(1)-Ni(2)-O(3W)	173.54(8)
C(44)-C(45)	1.366(5)	N(52)-Ni(2)-O(3W)	88.10(10)
C(45)-C(46)	1.389(5)	N(4)-Ni(2)-O(3W)	94.99(9)
C(50)-C(51)	1.507(5)	C(12)-O(1)-Ni(2)	114.98(17)
C(51)-C(56)	1.388(4)	C(12)-O(1)-Ni(1)	113.20(17)
C(53)-C(54)	1.372(5)	Ni(2)-O(1)-Ni(1)	131.78(10)
C(54)-C(55)	1.367(6)	C(22)-O(20)-Ni(1)	109.74(19)
C(55)-C(56)	1.376(5)	C(42)-O(40)-Ni(2)	107.61(17)
O(1C)-C(3C)	1.260(5)	C(21)-N(1)-C(30)	115.8(2)
O(2C)-C(3C)	1.199(5)	C(21)-N(1)-C(2)	108.4(2)
C(3C)-C(4C)	1.477(6)	C(30)-N(1)-C(2)	110.7(2)
O(1S)-O(1S'')	0.60(8)	C(21)-N(1)-Ni(1)	104.69(19)
O(1S)-C(2S)	1.245(13)	C(30)-N(1)-Ni(1)	105.72(19)
O(1S')-O(1S'')	0.51(7)	C(2)-N(1)-Ni(1)	111.29(18)
O(1S')-C(2S)	1.235(15)	C(41)-N(4)-C(50)	115.1(2)
O(1S'')-C(2S)	1.234(16)	C(41)-N(4)-C(3)	108.6(2)
C(2S)-N(3S)	1.313(6)	C(50)-N(4)-C(3)	110.7(2)
N(3S)-C(5S)	1.431(6)	C(41)-N(4)-Ni(2)	104.21(18)
N(3S)-C(4S)	1.447(6)	C(50)-N(4)-Ni(2)	106.32(19)
		C(3)-N(4)-Ni(2)	111.80(18)
O(20)-Ni(1)-O(1W)	102.95(9)	C(31)-N(32)-C(33)	119.2(3)
O(20)-Ni(1)-O(1)	92.12(8)	C(31)-N(32)-Ni(1)	112.8(2)
O(1W)-Ni(1)-O(1)	84.55(9)	C(33)-N(32)-Ni(1)	127.3(2)
O(20)-Ni(1)-N(32)	162.25(10)	C(53)-N(52)-C(51)	119.0(3)
O(1W)-Ni(1)-N(32)	94.04(10)	C(53)-N(52)-Ni(2)	126.8(2)
O(1)-Ni(1)-N(32)	94.59(9)	C(51)-N(52)-Ni(2)	113.3(2)
O(20)-Ni(1)-N(1)	81.83(10)	C(11)-C(2)-N(1)	114.5(2)
O(1W)-Ni(1)-N(1)	173.43(9)	N(4)-C(3)-C(13)	113.7(2)
O(1)-Ni(1)-N(1)	90.83(9)	C(16)-C(11)-C(12)	119.1(3)
N(32)-Ni(1)-N(1)	81.65(11)	C(16)-C(11)-C(2)	123.2(3)
O(20)-Ni(1)-O(2W)	88.21(9)	C(12)-C(11)-C(2)	117.7(3)
O(1W)-Ni(1)-O(2W)	93.28(9)	O(1)-C(12)-C(13)	120.6(3)
O(1)-Ni(1)-O(2W)	177.83(8)	O(1)-C(12)-C(11)	119.5(3)
N(32)-Ni(1)-O(2W)	85.72(10)	C(13)-C(12)-C(11)	119.9(3)
N(1)-Ni(1)-O(2W)	91.34(10)	C(12)-C(13)-C(14)	119.4(3)
O(4W)-Ni(2)-O(40)	99.32(9)	C(12)-C(13)-C(3)	118.1(3)
O(4W)-Ni(2)-O(1)	86.94(9)	C(14)-C(13)-C(3)	122.4(3)
O(40)-Ni(2)-O(1)	94.09(8)	C(15)-C(14)-C(13)	121.7(3)
O(4W)-Ni(2)-N(52)	98.00(10)	C(16)-C(15)-C(14)	118.0(3)
O(40)-Ni(2)-N(52)	162.09(9)	C(16)-C(15)-C(5)	120.5(3)
O(1)-Ni(2)-N(52)	91.33(9)	C(14)-C(15)-C(5)	121.5(3)
O(4W)-Ni(2)-N(4)	178.14(9)	C(15)-C(16)-C(11)	121.8(3)
O(40)-Ni(2)-N(4)	81.36(10)	C(26)-C(21)-C(22)	120.7(3)

C(26)-C(21)-N(1)	123.7(3)	C(41)-C(46)-C(45)	120.3(3)
C(22)-C(21)-N(1)	115.4(3)	N(4)-C(50)-C(51)	110.5(2)
O(20)-C(22)-C(23)	122.5(3)	N(52)-C(51)-C(56)	121.4(3)
O(20)-C(22)-C(21)	120.1(3)	N(52)-C(51)-C(50)	115.8(3)
C(23)-C(22)-C(21)	117.4(3)	C(56)-C(51)-C(50)	122.8(3)
C(24)-C(23)-C(22)	120.8(4)	N(52)-C(53)-C(54)	122.1(3)
C(25)-C(24)-C(23)	121.3(4)	C(55)-C(54)-C(53)	119.3(4)
C(24)-C(25)-C(26)	119.3(4)	C(54)-C(55)-C(56)	119.3(3)
C(25)-C(26)-C(21)	120.4(4)	C(55)-C(56)-C(51)	118.9(4)
N(1)-C(30)-C(31)	110.1(3)	O(2C)-C(3C)-O(1C)	122.6(4)
N(32)-C(31)-C(36)	121.4(3)	O(2C)-C(3C)-C(4C)	121.0(4)
N(32)-C(31)-C(30)	116.4(3)	O(1C)-C(3C)-C(4C)	116.4(4)
C(36)-C(31)-C(30)	122.1(3)	O(1S'')-O(1S)-C(2S)	75(2)
N(32)-C(33)-C(34)	121.9(4)	O(1S'')-O(1S')-C(2S)	78(3)
C(35)-C(34)-C(33)	118.8(4)	O(1S')-O(1S'')-O(1S)	50(9)
C(34)-C(35)-C(36)	119.8(4)	O(1S')-O(1S'')-C(2S)	78(3)
C(35)-C(36)-C(31)	118.8(4)	O(1S)-O(1S'')-C(2S)	77(3)
C(46)-C(41)-C(42)	121.6(3)	O(1S'')-C(2S)-O(1S')	24(3)
C(46)-C(41)-N(4)	123.4(3)	O(1S'')-C(2S)-O(1S)	28(4)
C(42)-C(41)-N(4)	115.0(3)	O(1S')-C(2S)-O(1S)	22(2)
O(40)-C(42)-C(43)	122.9(3)	O(1S'')-C(2S)-N(3S)	145(3)
O(40)-C(42)-C(41)	120.5(3)	O(1S')-C(2S)-N(3S)	124.7(17)
C(43)-C(42)-C(41)	116.6(3)	O(1S)-C(2S)-N(3S)	117.5(16)
C(44)-C(43)-C(42)	121.0(3)	C(2S)-N(3S)-C(5S)	121.3(4)
C(45)-C(44)-C(43)	121.4(3)	C(2S)-N(3S)-C(4S)	121.5(5)
C(44)-C(45)-C(46)	119.1(3)	C(5S)-N(3S)-C(4S)	116.9(4)

TABELA 29 – Parâmetros anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para o complexo $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BPPMP})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{OAc}$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni(1)	38(1)	31(1)	26(1)	-9(1)	2(1)	-8(1)
Ni(2)	34(1)	32(1)	27(1)	-10(1)	4(1)	-10(1)
O(1)	38(1)	33(1)	30(1)	-12(1)	7(1)	-12(1)
O(1W)	52(1)	35(1)	32(1)	-8(1)	6(1)	-11(1)
O(2W)	47(1)	56(1)	31(1)	-14(1)	4(1)	-16(1)
O(3W)	50(1)	49(1)	44(1)	-24(1)	5(1)	-17(1)
O(4W)	44(1)	47(1)	37(1)	-20(1)	2(1)	-11(1)
O(20)	43(1)	37(1)	30(1)	-12(1)	5(1)	-9(1)
O(40)	42(1)	35(1)	33(1)	-10(1)	9(1)	-9(1)
N(1)	42(2)	34(1)	30(1)	-13(1)	2(1)	-5(1)
N(4)	41(2)	34(1)	30(1)	-13(1)	6(1)	-12(1)
N(32)	48(2)	45(2)	30(1)	-13(1)	-1(1)	-11(1)
N(52)	42(2)	39(2)	29(1)	-10(1)	0(1)	-12(1)

C(2)	49(2)	32(2)	28(2)	-6(1)	3(1)	-7(1)
C(3)	38(2)	41(2)	39(2)	-18(2)	-1(1)	-7(1)
C(5)	59(2)	53(2)	69(3)	-21(2)	10(2)	-31(2)
C(11)	44(2)	34(2)	24(1)	-9(1)	2(1)	-11(1)
C(12)	41(2)	32(2)	24(1)	-10(1)	1(1)	-12(1)
C(13)	38(2)	35(2)	30(2)	-12(1)	1(1)	-11(1)
C(14)	38(2)	48(2)	44(2)	-22(2)	1(1)	-13(2)
C(15)	49(2)	45(2)	34(2)	-14(2)	3(1)	-22(2)
C(16)	54(2)	32(2)	33(2)	-10(1)	1(1)	-14(2)
C(21)	42(2)	41(2)	33(2)	-14(1)	2(1)	0(1)
C(22)	40(2)	45(2)	26(2)	-11(1)	2(1)	-3(2)
C(23)	39(2)	64(2)	42(2)	-15(2)	3(2)	-7(2)
C(24)	43(2)	79(3)	44(2)	-17(2)	0(2)	9(2)
C(25)	58(2)	66(3)	51(2)	-24(2)	-1(2)	21(2)
C(26)	63(2)	46(2)	45(2)	-21(2)	1(2)	4(2)
C(30)	59(2)	43(2)	43(2)	-22(2)	3(2)	-15(2)
C(31)	53(2)	52(2)	28(2)	-16(2)	2(1)	-21(2)
C(33)	55(2)	59(2)	43(2)	-14(2)	-8(2)	-5(2)
C(34)	50(2)	101(4)	58(3)	-21(2)	-13(2)	-19(2)
C(35)	70(3)	102(4)	63(3)	-26(3)	-5(2)	-45(3)
C(36)	72(3)	69(3)	48(2)	-27(2)	-2(2)	-34(2)
C(41)	37(2)	34(2)	36(2)	-16(1)	-1(1)	-7(1)
C(42)	44(2)	34(2)	31(2)	-13(1)	2(1)	-8(1)
C(43)	55(2)	39(2)	46(2)	-13(2)	7(2)	-11(2)
C(44)	67(3)	34(2)	64(2)	-16(2)	1(2)	-1(2)
C(45)	48(2)	46(2)	62(2)	-27(2)	2(2)	4(2)
C(46)	43(2)	45(2)	48(2)	-21(2)	5(2)	-8(2)
C(50)	43(2)	45(2)	33(2)	-15(2)	12(1)	-13(2)
C(51)	48(2)	43(2)	27(2)	-14(1)	6(1)	-19(2)
C(53)	49(2)	43(2)	39(2)	-12(2)	-9(2)	-7(2)
C(54)	73(3)	44(2)	46(2)	-3(2)	-19(2)	-8(2)
C(55)	83(3)	51(2)	36(2)	1(2)	-2(2)	-29(2)
C(56)	63(2)	54(2)	36(2)	-12(2)	8(2)	-26(2)
O(1C)	110(3)	94(2)	54(2)	-13(2)	-22(2)	-55(2)
O(2C)	107(3)	140(3)	80(2)	-57(2)	37(2)	-50(2)
C(3C)	64(2)	79(3)	36(2)	-16(2)	3(2)	-32(2)
C(4C)	174(7)	266(10)	126(6)	-119(6)	67(5)	-173(7)
O(1S)	62(9)	250(2)	180(2)	-130(2)	11(10)	-34(11)
O(1S')	29(10)	69(11)	110(2)	-30(12)	-3(11)	-30(8)
O(1S'')	110(2)	190(5)	110(3)	-50(3)	40(18)	-90(2)
C(2S)	61(3)	104(4)	134(5)	-67(4)	0(3)	-16(3)
N(3S)	48(2)	69(2)	94(3)	-45(2)	-9(2)	-1(2)
C(4S)	98(4)	144(6)	131(5)	-98(5)	-24(4)	15(4)
C(5S)	66(3)	68(3)	113(4)	-34(3)	-3(3)	-10(2)
O(5W)	76(10)	104(12)	187(19)	-24(12)	26(11)	-2(9)
O(6W)	197(11)	88(6)	161(9)	-38(6)	4(8)	-35(6)

TABELA 30 – Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros isotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) dos átomos de hidrogênio no complexo $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BPPMP})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{OAc}$.

	x	y	z	U(eq)
H(1WB)	1126	-645	5318	55(10)
H(1WA)	1677	-173	4307	73(14)
H(2WA)	684	1076	6335	105(17)
H(2WB)	-506	1247	5885	150(2)
H(3WA)	1176	401	440	90(17)
H(3WB)	347	-346	1251	101(16)
H(4WA)	-412	1547	2686	63(12)
H(4WB)	-590	690	2285	55(11)
H(2A)	364	3820	2173	46
H(2B)	675	4834	2377	46
H(3A)	4615	690	2473	46
H(3B)	3675	399	3313	46
H(5A)	4662	5235	749	88
H(5B)	5465	4439	1670	88
H(5C)	4548	5397	1798	88
H(14)	4955	2614	1876	49
H(16)	2573	5137	1988	48
H(23)	-2800	2349	3713	61
H(24)	-3854	4060	3597	73
H(25)	-3027	5533	3567	74
H(26)	-1099	5307	3621	63
H(30A)	530	3806	4985	55
H(30B)	1027	4689	3998	55
H(33)	3353	660	5235	65
H(34)	4851	1378	5495	85
H(35)	4630	3288	5215	91
H(36)	2912	4444	4693	71
H(43)	2305	-2921	3966	58
H(44)	3873	-3950	3546	69
H(45)	5183	-3047	2417	63
H(46)	4910	-1061	1667	53
H(50A)	3410	529	467	48
H(50B)	4294	1093	766	48
H(53)	310	3296	521	53
H(54)	860	4848	-795	70
H(55)	2675	4724	-1394	72
H(56)	3905	3018	-672	61
H(4C1)	2418	1835	8435	241
H(4C2)	2374	2032	7267	241
H(4C3)	3133	950	8038	241
H(2S)	-2944	1528	-622	111

H(4S1)	-3322	3140	817	171
H(4S2)	-2274	3725	355	171
H(4S3)	-2135	2530	1286	171
H(5S1)	-746	1953	-80	124
H(5S2)	-1152	3201	-878	124
H(5S3)	-1343	2152	-1099	124

TABELA 31 - Ligações de hidrogênio [Å e °] no complexo $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{BPPMP})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{OAc}$.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1W)-H(1WB)...O(20)#1	1.01	1.66	2.657(3)	171.2
O(1W)-H(1WA)...O(40)	0.86	1.87	2.720(3)	166.3
O(2W)-H(2WA)...O(1C)	0.96	1.77	2.699(4)	163.0
O(2W)-H(2WB)...O(40)#1	0.96	1.88	2.750(3)	149.1
O(3W)-H(3WA)...O(2C)#2	0.85	2.03	2.805(4)	152.4
O(3W)-H(3WB)...O(2C)#1	1.09	1.77	2.824(4)	160.4
O(3W)-H(3WB)...O(1C)#1	1.09	2.56	3.446(4)	137.8
O(4W)-H(4WA)...O(20)	0.94	1.74	2.665(3)	169.8
O(4W)-H(4WB)...O(1C)#1	0.93	1.75	2.680(4)	175.4

Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes:

#1 -x,-y,-z+1 #2 x,y,z-1