

Avaliação das propriedades estruturais e espectroscópicas de compostos de cobre com ligantes derivados da piperazina

Wagner da S. Terra^{1,2} (PG)^{*}, Adailton J. Bortoluzzi³ (PQ), Christiane Fernandes² (PQ), Adolfo Horn Jr.² (PQ) *wagnerdasilvaterra@yahoo.com.br

¹IFF, Campus Cabo Frio, RJ; ²LCQUI, Universidade Estadual do Norte Fluminense, UENF, Campos dos Goytacazes, RJ; ³Departamento de Química - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC.

Palavras Chave: Cobre, ligantes diazocíclicos, amida, carboxilato

Introdução

Elementos metálicos desempenham papéis cruciais em processos biológicos. Além disso, é evidente que muitos compostos orgânicos usados na medicina são ativados ou biotransportados por íons metálicos incluindo metaloenzimas¹. As inúmeras atividades exercidas por elementos inorgânicos têm estimulado o desenvolvimento de fármacos à base de metais². Dentre estes pode-se destacar os complexos de cobre contendo ligantes *N,O*-doadores, os quais tem sido sintetizados com o objetivo de mimetizarem o sítio ativo de metaloenzimas como catecol oxidase, tirosinase e superóxido dismutase^{3,4}.

Resultados e Discussão

Neste trabalho foram utilizados dois ligantes *N,O*-doadores (Figura 1), os quais foram caracterizados por espectroscopia no IV e de RMN¹H.

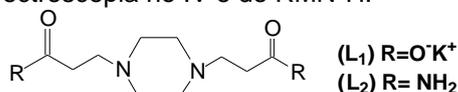


Figura 1. Ligantes *N,O*-doadores utilizados.

Os complexos foram sintetizados pela reação de quantidades equimolares dos ligantes com Cu(ClO₄)₂.6H₂O, o que resultou na formação do complexo de estrutura polimérica {[Cu(L₁)]₃H₂O}_n (**1**) previamente descrito na literatura⁵ e do novo complexo [(ClO₄)₂L₂Cu-μ-(ClO₄)-CuL₂(H₂O)](ClO₄)₂ (**2**). Os resultados de IV e CHN do novo complexo condizem com a fórmula proposta. % Exp. (%Calc.) C: 24,48 (24,03); H: 4,11 (4,24) e N: 11,42 (11,21).

O complexo (**1**) apresenta transições *d-d* em 650 nm com ε = 155 dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ e o complexo (**2**) apresenta transições *d-d* em 630 nm com ε = 163 dm³ mol⁻¹ cm⁻¹. O espectro de ESI-(+)-MS do composto (**1**) indica a presença de três espécies distintas em solução com m/z = 330,0; 469,0 e 621,0, atribuídos as espécies [KCu(L₁)]⁺, [K₂Cu₃(L₁)₃]⁺² e [Cu₂(L₁)₂K]⁺ respectivamente. Enquanto o espectro de ESI-(+)-MS do composto (**2**) indica a presença de quatro espécies com m/z 390,0; 881,0; 1127 e 1372 que condizem com as espécies [Cu(L₂)ClO₄]⁺, [Cu₂(L₂)₂(ClO₄)₃]⁺¹, [Cu₅(L₂)₅(ClO₄)₈]⁺² e [Cu₆(L₂)₆(ClO₄)₁₀]⁺², respectivamente. Os compostos também tiveram suas estruturas moleculares

caracterizadas por difração de raios x de monocristal. Para o complexo (**1**) (Figura 2) a análise de difração de raios x revelou a formação de uma rede polimérica, à qual o íon Cu²⁺ de um monômero esta coordenado por uma molécula do ligante L₁ e um átomo de oxigênio, na posição axial, do ligante de outro monômero. A geometria do complexo é piramidal quadrática, estando o plano equatorial ocupado por dois átomos de nitrogênio do anel diazocíclico e dois oxigênios dos grupos carboxilatos. Para o novo complexo (**2**) (Figura 2) a análise de difração de raios x revelou a formação de um complexo binuclear com dois centros de Cu²⁺ octaédricos conectados por um perclorato em ponte. Cada centro metálico está coordenado por uma molécula do ligante L₂, além de uma molécula de água para o Cu1 e outro perclorato para o Cu2, ambos nas posições axiais dos octaedros.

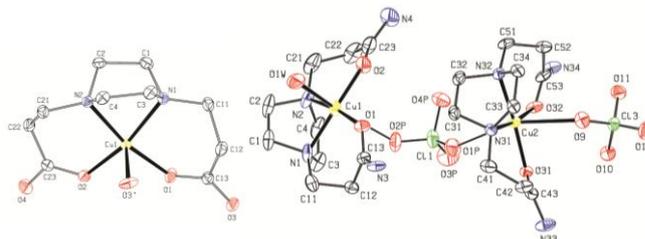


Figura 2. Estrutura molecular obtida por difração de raios X do monômero do complexo (**1**) e do composto (**2**).

Conclusões

Os dados aqui apresentados indicam que a alteração da unidade carboxilato (L₁) para amida (L₂) altera significativamente as propriedades estruturais dos compostos no estado sólido. Entretanto análises de ESI-(+)-MS indicam a presença de unidades monoméricas em solução para ambos os compostos.

Agradecimentos

IFF, UENF, CNPq, CAPES, FAPERJ

¹Fernandes, C. *et al. J. Inorg. Biochem.*, **2010**, *104*, 1214-1223.

²Gerra, W. *et al. Sociedade Portuguesa de Química*, **2009**, *115*, 25-30

³Lewis, E. A.; Tolman, W. B. *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 1047.

⁴Fernandes, C.; *et al. Inorg. Chim. Acta.*, **2006**, *359*, 3167.

⁵Li, G.; Lü, J.; Li, X.; Yang, H.; Xu, B.; Cao, R.. *CrystEngComm*, **2010**, *(12)*, 3780-3785.