# Caracterizações Estruturais de Ligantes N,O-doadores de Interesse Biológico por Difração de Raios X e Modelagem Molecular

**Elizabeth T. Souza (PG), Sérgio Nascimento Jr (PG), Lorenzo C. Visentin (PQ), Sérgio P. Machado (PQ) e Marciela Scarpellini* (PQ)**

[a]*Instituto de Química, UFRJ, CEP 21949-909, Rio de Janeiro, RJ, marciela@iq.ufrj.br*

Palavras Chave: *ligantes, cristalografia, raios X, DFT, catalisadores.*

## Introdução

Moléculas contendo funções orgânicas similares àquelas apresentadas pelos resíduos de aminoácidos presentes nos sítios ativos de metaloenzimas têm sido amplamente empregadas em química bioinorgânica como ligantes[1].

Além do interesse em desenvolver novos complexos modelos estruturais e/ou funcionais para sistemas biologicamente importantes, estes ligantes também têm sido empregados na obtenção de catalisadores, metalodrogas e novos materiais.

A Teoria do Funcional de Densidade (DFT) têm tido sucesso na obtenção dos dados teóricos quando comparados aos resultados experimentais (estruturas cristalinas, espectros vibracionais e eletrônicos, entre outras).

Neste trabalho, buscamos correlacionar as propriedades eletrônicas dos ligantes L1 (4-nitro-2-[(2-piridin-2-il-etilimina)-metil]-fenol) e L2 (4-nitro-2-[(2-piridin-2-il-etilamina)-metil]-fenol) com suas caracterizações estruturais estudados por difração de raio X de monocristal e DFT.

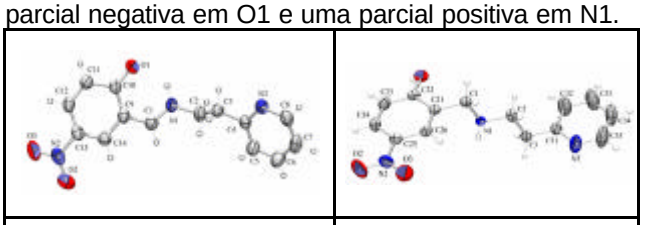
Estes estudos visam elucidar as correlações estrutura/atividade em novos catalisadores para processos de branqueamento.

## Resultados e Discussão

O ligante L1 foi sintetizado a partir de quantidades equimolares de 2(2-aminoetil)piridina e *p*-nitrosalicilaldeído em metanol, sob banho de gelo e agitação, durante 3 h. A redução de L1 com $NaBH_4$ no mesmo meio reacional levou à obtenção do ligante L2.[2] Monocristais adequados à resolução das estruturas cristalinas por difração de raios X de ambos L1 e L2 foram obtidos por recristalização em metanol.

Os cálculos utilizando DFT, através do uso do programa Spartan'06, com base híbrida B3LYP/6-31G*, foram realizados em um PC Intel Pentium Dual Core 3.0 GHz, com 2 Gb de memória RAM e 160 Gb de HD.

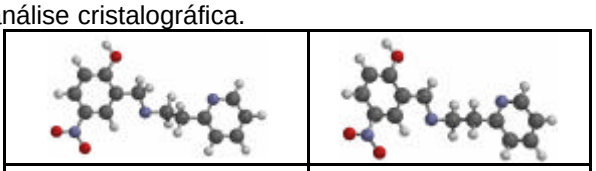
A figura 1 mostra as estruturas cristalinas dos ligantes L1 e L2. A principal diferença observada é nos comprimentos de ligação C1-N1 que são de 1,290(2) Å para L1 e 1,506(3) Å para L2. Estes valores encontram-se nas faixas observadas para ligações C=N e C-N, respectivamente, caracterizando as funções imina e amina. Entretanto, a resolução cristalográfica do ligante L1 mostrou melhores resultados quando um átomo de hidrogênio foi incluído na posição idealizada ligado ao átomo de nitrogênio N1 e não ao oxigênio fenólico (O1). Ainda é possível observar uma distância de 1,969 Å entre este hidrogênio e o oxigênio O1, consistente com uma ligação de hidrogênio. Dessa forma, pode-se interpretar a molécula como apresentando uma carga parcial negativa em O1 e uma parcial positiva em N1.



| **(L1) HBEPI-$NO_2$** | **(L2) HBEPA-$NO_2$** |
|---|---|

Figura 1 – ORTEP dos ligantes L1 e L2.

Para a modelagem de L1 e L2 estabeleceu-se os átomos de nitrogênio como $sp^2$ e $sp^3$, respectivamente. As geometrias otimizadas (figura 2) apresentaram erros menores do que 5% para L2, quando comparadas a resultados experimentais de difração de raios X. Porém, para L1, os erros foram mais significativos evidenciando o efeito observado na análise cristalográfica.



| **(L1) HBEPI-$NO_2$** | **(L2) HBEPA-$NO_2$** |
|---|---|

Figura 2 – Estrutura otimizada dos ligantes estudados.

## Conclusões

Neste trabalho, foi possível caracterizar estruturalmente por difração de raios X dois ligantes de interesse bioinorgânico. Também foi possível a utilização do método DFT que se mostrou eficaz na otimização da geometria dos ligantes L1 e L2 quando correlacionados aos dados cristalográficos.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à Capes, Faperj, PPGQI/IQ/UFRJ e LDRX-UFF.

[1] Scarpellini, M. *et. al. J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 18, 2616-2623.

[2]Hendrickson, D. *et al*. *Inorg. Chemistry*, **1986**, 25, 1420-1431.