

Estrutura cristalina e modelagem molecular do complexo $[\text{Cu}_2(\text{BHA})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Luciana R. Martins (PG),^a Carlos B. Pinheiro (PQ),^b Sérgio P. Machado (PQ),^a Marciela Scarpellini (PQ)^{a*}

^aInstituto de Química, UFRJ, CEP 21949-909, Rio de Janeiro, RJ. ^bInstituto de Física, UFMG, Belo Horizonte, CEP 31270-901, MG. marciela@iq.ufrj.br

Palavras Chave: complexos de cobre(II), estrutura cristalina, modelagem molecular, PM3

Introdução

As proteínas contendo cobre estão envolvidas em vários processos nos organismos como, por exemplo, as proteínas de cobre tipo III (hemocianina, tirosinase e catecol oxidase).¹ Diante disso, a síntese de complexos binucleares de cobre tem tido crescente interesse na busca de modelos para os sítios ativos destas proteínas.

Apresentamos neste trabalho a estrutura do complexo $[\text{Cu}_2(\text{BHA})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **1**, analisada por cristalografia de raios X de monocristal e por modelagem molecular. Apresentamos também uma análise comparativa dos dados do espectro vibracional.

Resultados e Discussão

Em um trabalho anterior², o complexo **1** foi sintetizado e caracterizado de forma preliminar a partir do ligante [(2-hidroxibenzil)(2-(imidazol-4-il)etil)amino] (HBHA). Recentemente, monocristais adequados à resolução da estrutura cristalina por difração de raios X foram obtidos da solução mãe.

Na figura 1, cada centro metálico de Cu (II) está coordenado a um átomo de nitrogênio imidazólico, Cu1-N010 e Cu2-N012 (1,959 e 1,943 Å), e a um átomo de nitrogênio amínico Cu1-N009 e Cu2-N007 (2,030 e 2,019 Å), ocupando posições *trans* entre si. Completando o plano equatorial encontram-se ligados dois átomos de oxigênio dos grupos fenolatos, coordenados sob a forma de ponte entre os dois centros metálicos, formando ângulos de 100,76 e 100,35°. Há ainda dois íons cloretos em posição *cis* entre si e duas moléculas de água localizadas a distâncias superiores a 3,9 Å que podem ser analisadas apenas como interações e não ligações propriamente ditas.

O complexo também foi estudado através do uso do método semi-empírico PM3, utilizando o programa SPARTAN 04.

A geometria otimizada (figura 1) consiste no centro binuclear de Cu coordenado a duas moléculas do ligante BHA⁻, além da interação das duas moléculas de água e dos dois íons cloreto, mostrando excelente concordância com os resultados experimentais.

A tabela 1 mostra uma análise comparativa das principais bandas observadas no espectro vibracional medido em Csl e o calculado.

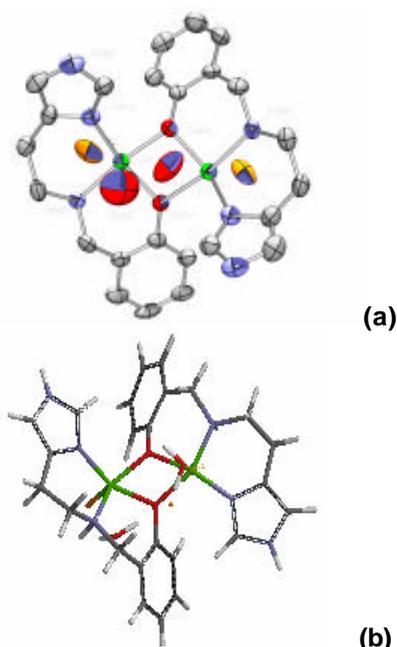


Figura 1. (a) ORTEP do complexo $[\text{Cu}_2(\text{BHA})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (b) Complexo otimizado.

Tabela 1. Análise comparativa das principais bandas dos espectros vibracionais experimentais e teórico do complexo $[\text{Cu}_2(\text{BHA})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Atribuições	Csl(cm^{-1})	Teórico
v C-O	1275	1292
v C=C	1596-1454	1533
v C=N _(hist)	1596	1582
v NH _{sec}	2909	2910
v CH _{Ar}	3134-3037	3111
δ CH _{Ar}	771	784

Conclusões

A geometria molecular e o espectro infravermelho calculado mostraram boa concordância com os resultados experimentais, indicando que o uso do método semi-empírico PM3 é apropriado para o estudo de modelagem molecular de complexos binucleares de cobre.

Agradecimentos

Capes, CNPq, FAPERJ, FUJB, Fundação José Pelúcio Ferreira e LDRX-UFF.

¹ Kraatz, h.-B e Meltzler-Nolte, N. Concepts and Models in Bioinorganic Chemistry, **2006**, 363-396.

² Martins, L.R. *et al.*; XI Encontro da SBQ-Rio.;2007