

Determinação, Estrutura e Estudo Teórico de Três Novos Complexos mononucleares de Cobre

Julio Wysard¹ (IC), Elizabeth T. Souza^{1,2} (PG), Jackson L. Resende³ (PQ), Marciela Scarpellini² (PQ), Sérgio P. Machado¹ (PQ)

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro - LQIC - Laboratório de Química Inorgânica Computacional, IQ; CEP 21949-909, Rio de Janeiro, RJ.

² Universidade Federal do Rio de Janeiro - LDCB - Laboratório de Desenvolvimento de Compostos Bioinorgânicos, IQ; CEP 21949-909, Rio de Janeiro, RJ. bethytx@iq.ufrj.br

³ Universidade Federal Fluminense - LDRX- Laboratório de Difração de Raios X, IQ; CEP 24020-150, Niterói, RJ

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

Introdução

Processos oxidativos são amplamente empregados no mundo inteiro. Aqueles baseados em cloro, largamente empregados, tem tido seu uso restrito devido à geração de resíduos perigosos.¹ Uma alternativa tem sido o uso de sistemas livres de cloro. Um exemplo são as metaloenzimas que atuam como catalisadores capazes de ativar oxigênio, ou peróxido de oxigênio, para realizar reações oxidativas. Essas enzimas são chamadas oxirredutases e incluem metaloenzimas contendo cobre. Neste trabalho, apresentamos as estruturas cristalográficas e modelagem molecular de complexos miméticos de cobre, [Cu(BEPI-NO₂)]Cl, complexo 1, [Cu(BHI-NO₂)]ClO₄, complexo 2 e [Cu(BHI-Br)]ClO₄, complexo 3 e também uma análise comparativa dos dados vibracionais.

Resultados e Discussão

Os complexos foram sintetizados a partir de quantidades equimolares de CuCl₂·2H₂O ou CuClO₄·2H₂O e dos ligantes HBEPI-NO₂² para o complexo 1, HBHI-NO₂ para o complexo 2 e HBHI-Br para o complexo 3, todos em meio metanólico. Monocristais adequados à resolução da estrutura cristalina por difração de raios X foram obtidos (Fig. 1a). Os três complexos apresentam uma estrutura mononuclear, onde o íon Cu(II) está coordenado para o complexo 1 a um ligante BEPI-NO₂⁻ e a um Cl⁻, para o complexo 2 a um BHI-NO₂⁻ e a uma molécula de CH₃OH e para o complexo 3 a um BHI-Br⁻ e a uma molécula de CH₃OH. Os três complexos possuem uma geometria quadrática distorcida. Utilizou-se Teoria do Funcional de Densidade (DFT), usando o programa Gaussian 03W com base híbrida B3LYP/6-31G* e pseudo potencial para o átomo de Cu(II). As geometrias otimizadas (Fig. 1b) não apresentaram frequências imaginárias, indicando ser uma estrutura de mínimo de energia. A Tabela 1 mostra uma análise comparativa das principais bandas observadas nos espectros vibracionais obtidos em Csl e calculados no vácuo.

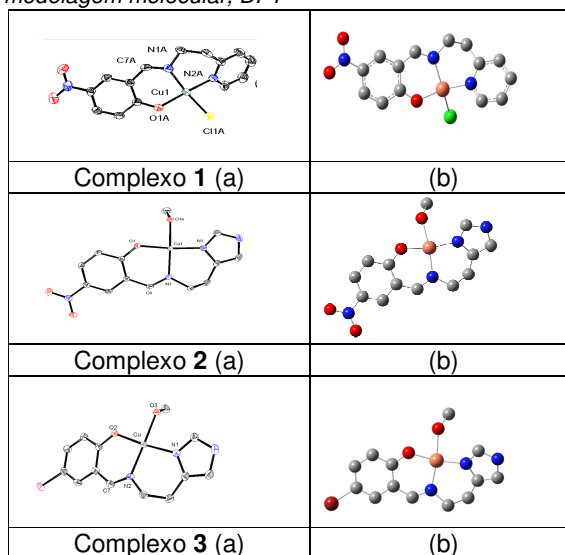


Figura 1. (a) ORTEP dos complexos 1, 2 e 3 (b) Estruturas otimizadas.

Tabela 1. Análise comparativa das principais bandas no IV experimentais (cm⁻¹) e teóricas.

	1		2		3	
Atrib.	Csl	Teór.	Csl	Teór.	Csl	Teór
v C-O	1250	1278	1278	1263	1274	1273
v C=N _{hist/ipy}	1443	1518	1475	1577	1473	1550
v C=N _{imi}	1635	1666	1641	1645	1631	1646
v CH _{Ar}	3017-280	3111	3232-3052	3227	3008-2837	3805

Conclusões

Os ligantes são capazes de estabilizar o íon Cu(II) em estruturas quadrático planas. As similaridades entre os valores das frequências dos espectros vibracionais experimentais e teóricos evidenciam a importância dos estudos de modelagem molecular para auxiliar nas atribuições das frequências observadas.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Capes, Faperj, CNPq, PPGQU/IQ/UFRJ.

¹Martins, L. R.; et.al., *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, 21, 1218.

²Asadi, M.; et.al., *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, 362, 4096.