

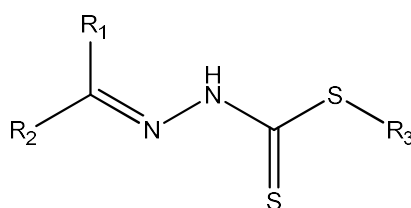
Análise cristalográfica de novos dímeros de cobre(II) com ditiocarbazatos

F. C. Lima^a, C. C. Gatto^a

^aLASIC – Laboratório de Síntese Inorgânica e Cristalografia – Instituto de Química,
Universidade de Brasília, Brasília/DF, Brasil.

Complexos metálicos derivados de bases de Schiff têm ocupado papel de interesse no desenvolvimento da química de coordenação. A crescente busca por alternativas terapêuticas eficazes têm contribuído para o avanço das pesquisas no sentido de se obter cada vez mais compostos com atividades potencializadas contra uma diversificada gama de enfermidades.¹

Os ditiocarbazatos (Figura 1) compreendem uma classe de ligantes que apresentam interesse considerável na química de coordenação, bem como, interesse biológico, uma vez que as suas propriedades podem ser facilmente moduladas pela introdução de diferentes substituintes e posterior coordenação a metais.^{2,3} Na maioria dos casos a atividade biológica dos ditiocarbazatos é bem diversificada, mesmo embora ocorra em sua estrutura apenas uma ligeira variação. Além disso, uma vez que estes compostos possuem tanto átomos de nitrogênio duros, como átomos doadores de enxofre macios, eles são capazes de se coordenar com uma vasta gama de íons metálicos, resultando em compostos de coordenação com propriedades físico-químicas peculiares e aplicações biológicas potencializadas. Adicionalmente, a presença desses grupos doadores de elétrons promove a deslocalização eletrônica ao longo da cadeia do ditiocarbazato e propicia a coexistência de um equilíbrio entre as formas tautoméricas tiona e tiol.⁴⁻⁶



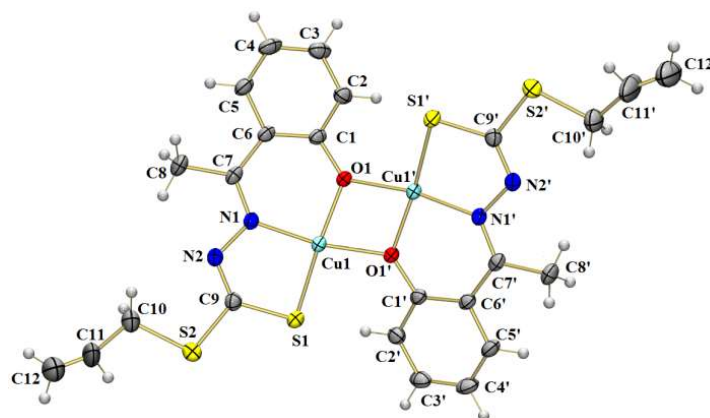
R₁, R₂, R₃ = H, grupos alquila ou arila

Figura 1: Estrutura genérica de ditiocarbazatos.

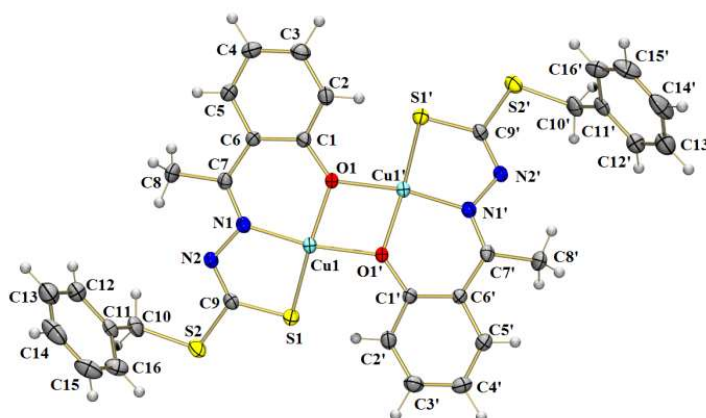
A maioria das bases de Schiff derivadas de grupos S-alquila/arila hidrofóbicos e seus complexos revelam aplicações potencialmente promissoras.¹ De fato, a reação de ditiocarbazatos com diferentes aldeídos e cetonas leva a ligantes com propriedades doadoras modificadas, trazendo geometrias de coordenação variáveis em complexos metálicos, característica que também afeta a bioatividade desses compostos, seja atividade antibacteriana,⁷ antitumoral,^{8,9} interação com DNA e motilidade celular,¹⁰ bem como, atividades anti-inflamatórias e analgésicas⁶.

O presente trabalho apresenta o estudo das estruturas cristalinas e moleculares de dois novos complexos diméricos de cobre(II), derivados dos ligantes 2-hidroxiacetofenona S-alilditiocarbazato (H₂hafadtc) e S-benzilditiocarbazato (H₂hafbdtc). Na coordenação com o centro metálico, os agentes complexantes atuam como ligantes tridentados e coordenam-se ao íon cobre(II) por meio dos seus átomos doadores ONS.

Os dímeros obtidos apresentam estruturas similares, onde a principal variação é o grupamento terminal da cadeia do ditiocarbazato, em que ocorre a modificação do grupo alila para um grupo fenila, conforme demonstrado na Figura 2. Os átomos de cobre(II) encontram-se inseridos em um poliedro de coordenação quadrado planar distorcido, onde cada molécula do ligante atua de forma dianiônica, coordenando-se ao átomo de cobre(II) na forma do seu isômero Z, por meio dos átomos de nitrogênio β, enxofre tiolato e oxigênio hidróxido. A configuração dinuclear é obtida a partir da presença dos elementos de simetria -x, y, -z -1/2 e -x, y, -z +1/2 para [Cu(hafadtc)]₂ (**1**) e [Cu(hafbdtc)]₂ (**2**), respectivamente, os quais dão origem a formação de ponte do oxigênio μ₂-oxo com os centros metálicos.



(1)



(2)

Figura 2: Representação das estruturas cristalinas e moleculares dos dímeros $[Cu(hafadtc)]_2$ (1) e $[Cu(hafbdtc)]_2$ (2). Elipsóides térmicos representados com 30% de probabilidade.

Na Tabela 1 encontram-se os principais dados da coleta e refinamento de dados obtidos através da análise por difração de raios X dos complexos (1) e (2).

Tabela 1: Dados da coleta e refinamento por difração de raios X de monocristal dos complexos $[Cu(hafadtc)]_2$ (1) e $[Cu(hafbdtc)]_2$ (2).

	(1)	(2)
Fórmula Molecular	$C_{24}H_{24}Cu_2N_4S_4$	$C_{32}H_{28}Cu_2N_4S_4$
Massa Molar (g/mol)	655,80	755,90
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	$C2/c$	$C2/c$
Parâmetros de cela: a (Å)	26,031(13)	31,407(12)
b (Å)	7,447(4)	7,3176(3)
c (Å)	13,539(6)	13,475(5)
β (°)	96,051(3)	98,698(2)
Volume (Å ³)	2610,2(2)	3061,3(2)
Z	8	8
R1/wR2	0,033/0,081	0,048/0,088

Na estrutura dimérica dos complexos não se observa interação metal-metal, pois a distância entre os centros metálicos é maior do que a soma dos raios de Van der Waals, sendo de 2,966(10) Å no complexo (1) e de 2,974(9) Å no complexo (2). Os comprimentos de ligação C9–S1 de 1,728(3) Å e 1,728(4) Å para (1) e (2), respectivamente, indicam comprimentos característicos de ligações simples e demonstram que a forma tautomérica tiona para os ligantes livres foi modificada após complexação para a forma tiol. Outra característica marcante

observada é o alongamento da ligação C7–N1, marcada pela complexação desse sítio ao íon metálico.

É possível observar ainda, com base nos ângulos de ligação, a ligeira distorção do poliedro de coordenação. Os valores dos ângulos de O1–Cu1–N1 e N1–Cu1–S1, ainda que próximos, encontram-se diferentes de 90° como esperado para uma geometria quadrado planar, assim como, os ângulos de ligação para O1–Cu1–S1 e N1–Cu1–O1' são observados diferentes de 180°. As principais distâncias e ângulos de ligação dos complexos obtidos encontram-se listados na Tabela 2.

Tabela 2: Principais comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) relativos ao poliedro de coordenação dos complexos $[Cu(hafadtc)]_2$ (1) e $[Cu(hafbdtc)]_2$ (2).

	(1)	(2)		(1)	(2)
Cu1–O1	1,908(18)	1,911(3)	O1–Cu1–N1	93,49(9)	93,75(13)
Cu1–N1	1,940(2)	1,935(3)	N1–Cu1–S1	88,93(7)	88,62(11)
Cu1–S1	2,199(8)	2,201(13)	O1–Cu1–S1	170,53(7)	170,84(9)
C9–S1	1,728(3)	1,728(4)	N1–Cu1–O1'	169,51(8)	170,25(13)
C9–S2	1,746(3)	1,750(4)	O1–Cu1–O1'	76,60(9)	76,67(12)
C7–N1	1,308(3)	1,304(5)	S1–Cu1–O1'	100,32(6)	100,55(9)

Conforme o sistema cristalino monoclinico e grupo espacial $C_{2/c}$, a cela unitária dos complexos é constituída por oito unidades assimétricas e encontra-se representadas na Figura 3 segundo o plano cristalográfico ac .

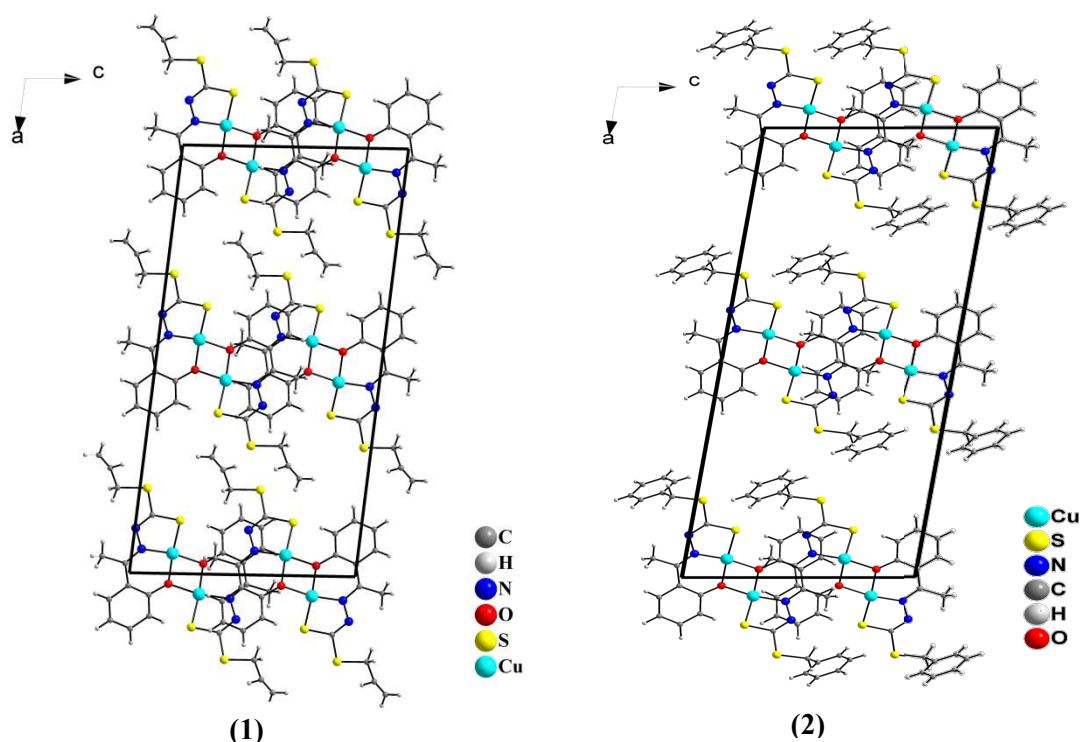


Figura 3: Projeção das células unitárias segundo o plano cristalográfico ac dos complexos $[Cu(hafadtc)]_2$ (1) e $[Cu(hafbdtc)]_2$ (2).

A análise de espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi realizada com o intuito de auxiliar na elucidação das estruturas dos dímeros onde foram avaliadas as principais bandas referentes aos átomos coordenados ao cobre(II) em comparação com os ligantes livres. Além da ausência de bandas de estiramento $\nu(O-H)$ e $\nu(N-H)$ nos complexos, devido à desprotonação do ligante na complexação, há um deslocamento nos estiramentos das ligações $\nu(C=S)$, $\nu(C=N)$ e $\nu(C-O)$ para menores números de onda quando comparados com os respectivos estiramentos para os ligantes isolados, sugerindo que a coordenação ao centro

metálico ocorre através desses átomos doadores. Adicionalmente é apresentado na Tabela 3 as principais frequências que marcam a esfera de coordenação e que, em consonância com os resultados apresentados pelos ligantes, é possível observar a formação dos compostos de coordenação.

Tabela 3: Frequências de estiramentos (em cm^{-1}) dos modos normais de vibração selecionados para os ligantes $\text{H}_2\text{hafadtc}$ e $\text{H}_2\text{hafbdtc}$ e para os complexos $[\text{Cu}(\text{hafadtc})]_2$ (1) e $[\text{Cu}(\text{hafbdtc})]_2$ (2).

	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{C=S})$	$\nu(\text{C-S})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{N-N})$
$\text{H}_2\text{hafadtc}$	1245	1563	664	1606	1160	1055
$[\text{Cu}(\text{hafadtc})]_2$	1140	1431	586	1599	1133	1007
$\text{H}_2\text{hafbdtc}$	1239	1601	702	1618	1194	1067
$[\text{Cu}(\text{hafbdtc})]_2$	1143	1535	627	1561	1152	1000

Observou-se que derivados de cobre formam complexos estáveis com ditiocarbazatos, sendo que foi possível sintetizar e caracterizar dois complexos inéditos na forma de dímeros com esses agentes complexantes e que os átomos de cobre(II) se encontram unidos através de pontes μ_2 -oxo.

Compostos de coordenação apresentam funções antimicrobianas potencializadas em relação aos seus ligantes livres, é esperado então, que esses compostos dinucleares sintetizados possam apresentar uma função ainda mais intensificada em virtude da ação sinérgica dos centros metálicos. Entretanto, ainda há muito a ser pesquisado, tendo como perspectivas realizar estudos que possibilitem a avaliação desse perfil antimicrobiano para fazer uma comparação entre os ditiocarbazatos e os seus complexos.

Referências:

- [1] Zangrando, E., Begum, M. S., Sheikh, M. C., Miyatake, R., Hossain, M. M., Alam, M. M., Hasnat, M. A., Halim, M. A., Ahmed, S., Rahman, M. N., Ghosh, A., Arabian Journal of Chemistry., **10**, 172 (2017).
- [2] Zangrando, E.; Islam, M. T.; Islam, M. A. A.; Sheikh, M. C.; Tarafder, M. T. H.; Miyatake, R.; Zahan, R.; Hossain, M. A.; Inorg. Chim. Acta, **427**, 278 (2015).
- [3] Mirza, A. H.; Ali, M. A.; Bernhardt, P. V.; Asri, I.; Polyhedron, **81**, 723 (2014).
- [4] Mohamed Subarkhan, M.; Prabhu, R. N.; Raj Kumar, R.; Ramesh, R. RSC Advances, **6**, 25082 (2016).
- [5] Santini, C.; Pellei, M.; Gandin, V.; Porchia, M.; Tisato, F.; Marzano, C. Chemical Reviews, **114**, 815 (2014).
- [6] Zangrando, E.; Islam, M. T.; Islam, M. A. A.; Sheikh, M. C.; Tarafder, M. T. H.; Miyatake, R.; Zahan, R.; Hossain, M. A.; Inorg. Chim. Act., **427**, 278 (2015).
- [7] Low, M. L., Maigre, L., Tahir, M. I. M., Tiekink, E. R.T., Dorlet, P., Guillot, R., Ravooof, T. B., Rosli, R., Pagès J., Policar, C., Delsuc, N., Crouse K. A. European Journal of Medicinal Chemistry., **120**, 1 (2016).
- [8] Qiu, X. Y., Li, S. Z., Shi, A. R., Li, Q. Q., Zhai, B., Chin. J. Struct. Chem., **31**, 555 (2012).
- [9] Qiu X., Zhang, C., Li, S., Cao, G., Qu, P., Zhang, F., Ma, J., Zhai, B., Inorganic Chemistry Communications., **46**, 202 (2014).
- [10] Nanjundan, N., Narayanasamy, R., Geib, S., Velmurugan, K., Nandhakumar, R., Balakumaran, M. D., Kalaichelvan, P. T., Polyhedron., **110**, 203 (2016).

Agradecimentos: FAPDF; CAPES; CNPq; IQ-UnB.