

Análise Estrutural de um novo Complexo de Níquel(II) com um Carbazato

E. A. Duarte^a, C. C. Gatto^a

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

Estudos através da química bioinorgânica têm demonstrado que os carbazatos apresentam características complexantes se coordenando a diferentes íons metálicos e que podem ser exploradas na biologia e na medicina. Dentre elas, pode-se citar a sua capacidade de inibir a fase epimastigota do *Trypanosoma cruzi*, protozoário causador da doença de Chagas¹ e no tratamento da diabetes tipo dois, os carbazatos podem atuar como inibidores da enzima HSL que é catalisadora da primeira e segunda etapa da quebra de triglicerídeos.²

Os carbazatos foram escolhidos como agentes complexantes neste estudo por possuírem em sua estrutura principal diferentes átomos doadores de elétrons que são capazes de se coordenar ao íon Ni(II) e devido também as suas importantes aplicações farmacológicas. Além disso, estes ligantes são bases de Schiff e suas propriedades estão sendo continuamente estudadas, uma vez que permitem a síntese de complexos metálicos estáveis e com potencial e interesse para aplicações em diversos campos da ciência.³⁻⁵

Obteve-se um complexo inédito de níquel(II), [Ni(apbc)₂], através da reação de complexação entre o ligante 2-acetilpiridinabenzilcarbazato (apbc), mostrado na Figura 1, com um sal de níquel. O complexo [Ni(apbc)₂] teve sua estrutura cristalina e molecular elucidada por difração de raios X de monocristal e também através de espectroscopia no infravermelho e no ultravioleta-visível.



Figura 1: Representação da estrutura do ligante 2-acetilpiridinabenzilcarbazato (apbc).

Na Tabela 1 encontram-se os principais dados da coleta e refinamento de dados obtidos através da análise por difração de raios X do complexo [Ni(apbc)₂].

C ₁₅ H ₁₄ N ₃ Ni _{0,5} O ₂
297,65 g mol ⁻¹
Ortorrômbico
Pbcn
12,157(6)
9,757(5)
23,176(12)
8
2749,3(2)
0,754
22216
0,0412/0,0924

Tabela 1: Dados da coleta e refinamento por difração de raios X de monocristais para o $complexo [Ni(apbc)_2]$.

Blucher Proceedings 23rd ABCr , Vitória, Setembro 2017



A representação da estrutura cristalina e molecular do complexo $[Ni(apbc)_2]$, encontra-se representada na Figura 2. Cada unidade assimétrica apresenta o átomo central coordenado a duas moléculas do ligante monodesprotonadas e atuando de forma tridentada através dos átomos doadores *NNO*. Na estrutura do complexo, o tautomerismo ceto-enólico do ligante passa da forma ceto para a forma enólica, uma vez que ocorre a desprotonação dos ligantes e a coordenação ao metal.



Figura 2: Projeção da estrutura cristalina e molecular do complexo [Ni(apbc)₂]. Os elipsoides térmicos se apresentam em um nível de probabilidade de 30%. Operadores de simetria: #1 –x, y, -z +1/2.

O poliedro de coordenação para o átomo níquel(II) apresenta uma geometria octaédrica distorcida. Essa distorção do poliedro de coordenação pode ser explicada pela rigidez na geometria do ligante e também pelos valores dos ângulos de ligação, mostrados na Tabela 2, os quais diferem dos valores ideais para um complexo octaédrico. O centro metálico de Ni(II) exibe uma geometria octaédrica distorcida com os dois átomos de oxigênio enolatos O(1) e O(1)' meridionais e perpendiculares entre si, os átomos de nitrogênio dos anéis de piridina N(1) e N(1)' em posição cis e os átomos de nitrogênio azometínicos N(2) e N(2)' em isomeria trans, como demonstrado no poliedro de coordenação na Figura 3.

Comparando-se os comprimentos das ligações Ni(1)–O(1) e Ni(1)–O(1)'com os comprimentos de ligação entre os átomos Ni–O de outras estruturas similares relatadas na literatura com tautomerismo enólico, é possível observar que apresentam que os comprimentos de ligação são bastante próximos.⁶⁻⁹



Figura 3: Representação do poliedro de coordenação para o Ni(II) no complexo [Ni(apbc)₂].

Blucher Proceedings 23rd ABCr , Vitória, Setembro 2017



Comprimentos de Ligação		orachação do co	Ângulos de	ELigação	
Ni1-N1	2,076(15)	N2-Ni1-N2'	177,31(9)	N2-Ni1-N1	78,84(6)
Ni1-N2	1,979(15)	N2'-Ni1-N1	103,00(6)	N2-Ni1-N1'	103,00(6)
Ni1-01	2,096(13)	N2'-Ni1-N1'	78,84(6)	N1-Ni1-N1'	95,94(8)
Ni1-N1'	2,076(15)	N2-Ni1-O1'	101,00(5)	N2'-Ni1-O1'	77,08(6)
Ni1-N2'	1,979(15)	N1-Ni1-O1'	91,31(5)	N1'-Ni1-O1'	155,85(6)
Ni1-01'	2,096(13)	N2-Ni1-O1	77,08(6)	N2'-Ni1-O1	101,00(5)
		N1-Ni1-O1	155,85(6)	N1'-Ni1-O1	91,30(5)
		01'-Ni1-O1	91,40(7)	N2-Ni1-N1	78,84(6)

Tabela 2: Principais comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) relativos ao poliedro de coordenação do complexo [Ni(apbc)₂].

A cela unitária do complexo $[Ni(apbc)_2]$ é constituída por oito unidades assimétricas e se encontra representada na Figura 4, segundo o plano cristalográfico *ac*, onde é possível observar a presença dos elementos de simetria eixo helicoidal e planos de deslizamento.



Figura 4: Representação da cela unitária do complexo [Ni(apbc)₂] segundo o eixo cristalográfico b.

Além da análise de difração de raios X de monocristal, outras técnicas como, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, análise elementar, espectroscopia no ultravioleta-visível e ponto de fusão foram utilizadas para a comprovação da estrutura cristalina e molecular do complexo.

Pode-se dizer que foram obtidos resultados interessantes ao longo dessa pesquisa, uma vez que se trata da formação de um composto de coordenação inédito com um ligante que não apresenta estudos na literatura. Ademais, esse estudo também foi importante para auxiliar na compreensão da química de coordenação do níquel. As análises biológicas contra bactérias e fungos se encontram em desenvolvimento.

Referências:

[1] Kryshchyshyn, A.; Kaminskyy D.; Grellier P.; Lesyk R.; Eur. J. Med. Chem. 85, 21, (2014).



[2] Jong, J.; Sørensen, L.; Tornqvistc H.; Jacobsena, P.; Bioorg. Med. Chem. Lett. 14, 1743, (2004).

[3] Yoon H.; Woo Kim T.; Shin S.; Park M.; Yong Y.; Woon Kim D.; Islam T.; Lee Y.; Jung K.; Lim Y; *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **23**, 233, (2013).

[4] Mouhamadou Moustapha-Sow; Ousmane Diouf; Mohamed Gaye; Abdou Salam-Sall; Goretti Castro; Paulo Perez-Lourido; Laura Valencia; Andrea Caneschi; Lorenzo Sorace; *Crystal Growth & Design.* **13**, 4172, (2013).

[5] Resanović, S.; Wylie, R. S.; Quail, J. W.; Foucher, D. A.; Gossage, R. A.; *Inorg. Chem.* **50**, 9930, (2011).

[6] Singh, P.; Singh, D. P.; Singh, V. P.; *Polyhedron.* 81, 56, (2014).

[7] Datta, A.; Huang, J.; Machura, B.; J. Chem. Crystallogr. 42, 691, (2012).

[8] Sathyadevi, P.; Krishnamoorthy, P.; Jhayanthi, E.; Butorac, R. R.; Cowley, A. H.; Dharmaraj, N.; *Inorg. Chim. Acta.* **384**, 83, (2012).

[9] Sathyadevi, P.; Krishnamoorthy, P.; Alagesan, M.; Thanigaimani, K.; Muthiah, P. T.; Dharmaraj, N.; *Polyhedron*, **31**, 294, (2012).

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