Síntese e Caracterização Estrutural de um Complexo Inédito de Ouro(I) que Apresenta Aurofilicidade

C. M. Almeida[a], C. C. Gatto[a]

[a]*LASIC – Laboratório de Síntese Inorgânica e Cristalografia – Instituto de Química, Universdade de Brasília, Brasília/DF, Brasil.*

A coordenação de metais de transição com ligantes potencialmente biológicos é um campo permanente de investigação graças à sua significativa contribuição no entendimento do papel que esses compostos apresentam em sistemas biológicos e também pela possibilidade de obtenção de novos fármacos com aplicações terapêuticas baseadas na presença de um ou vários centros metálicos.[1,2]

As tiossemicarbazonas (Figura1) são uma importante classe de agentes complexantes devido à seu amplo perfil farmacológico e a sua capacidade quelante, além de serem importantes agentes antitumorais, antibacterianos, antifúngicos, antituberculose, antineoplásicos, antivirais e antimaláricos, se tornando assim de grande interesse científico.[3] Essas tiosemicarbazonas possuem em sua estrutura uma variedade no seu modo de coordenação devido ao seu número de átomos doadores.[3] De modo geral, pode-se dizer que as tiossemicarbazonas agem como inibidores de enzimas através da complexação de metais endógenos e através de reações de redox. Além disso, alguns complexos metálicos desses ligantes apresentam a habilidade de mimetizar a ação de certas enzimas.[4-7]

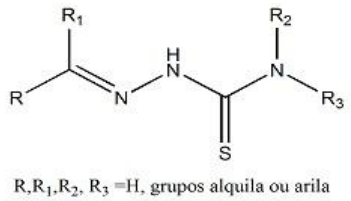


Figura 1: Estrutura genérica de tiossemicarbazonas.

O presente trabalho apresenta o estudo da estrutura cristalina e molecular de um novo complexo de ouro(I). O complexo 2{[AuBr(dpcetsz)]Br} foi obtido a partir da síntese de complexação da dipiridilcetona-etiltiossemicarbazona (dpcetz) com $[HPy][AuBr_4]$.

A unidade assimétrica do composto apresenta os átomos de ouro(I) em um poliedro de coordenação linear, onde cada molécula do ligante dpcetsz atuam de forma monodentada, ligando-se ao átomo de ouro(I) através do átomo de enxofre. Dois íons brometo provenientes do reagente de partida permanecem coordenados ao átomo central. Na formação do íon complexo $2\{[AuBr(dpcetsz)]\}^{2+}$ as moléculas do ligante encontram-se protonadas e com isso o balanço de cargas é obtido com a presença de dois íons brometo.

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 2{[AuBr(dpcetsz)]Br}.

Tabela 1: Dados da coleta e refinamento por difração de raios X de monocristais para o complexo 2{[AuBr(dpcetsz)]Br}.

Fórmula Molecular	$C_{28}H_{32}Au_2Br_4N_{10}S_2$
Massa Molar (g/mol)	1286,33
Sistema Cristalino	Ortorrômbico
Grupo Espacial	P*bca*
Parâmetros de cela	$\alpha = \gamma = \beta = 90°$
a (Å)	18,381(9)
b (Å)	15,148(8)
c (Å)	26,505(13)
Volume ($Å^3$)	7380,1(6)
Z	8
R1/wR2	0,0532/0,0799

A estrutura cristalina do complexo 2{[AuBr(dpcetsz)]Br} se mostrou inusitada devido a proximidade entre dois átomos de ouro presentes na estrutura com uma distância Au···Au de 3,155(8) Å. Essa distância é maior do que a soma dos raios de Van der Walls sugerindo a presença de aurofilicidade no complexo. Ligações de hidrogênio intramoleculares são observadas entre os átomos N(4)H(4A)···N(1) e N(9)H(9A)···N(6). Há também a presença de interações intramoleculares entre os átomos N(7)H(7)···Br(3)^{i} cujo a operação de simetria é (^{i}): –x+1, y, –z+1/2, N(5)H(5)···Br(4) e N(1)H(1A)···Br(4) onde ambas possuem mesma operação de simetria –x, y–1/2, –z+3/2. Além de todas essas interações ainda destaca-se a presença de interações agósticas, como demonstrado a Figura 2.

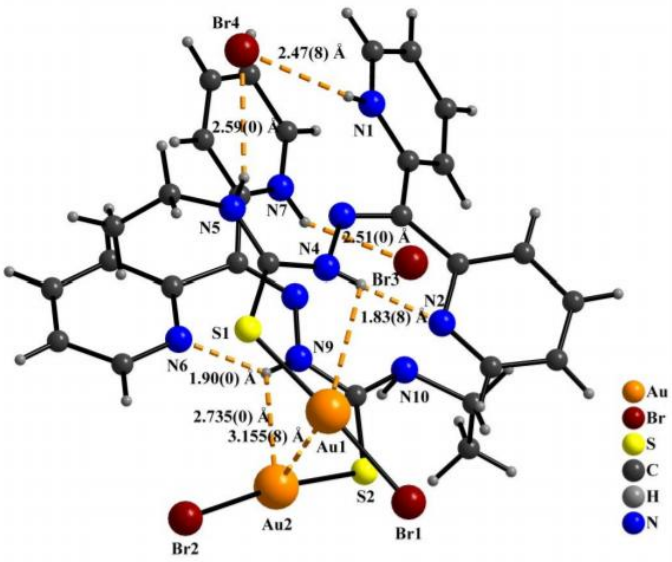


Figura 2: Representação do íon complexo 2{[AuBr(dpcetsz)]}$^{2+}$. As linhas pontilhadas demonstram a interações intra intermoleculares existentes no complexo.

A geometria dos átomos de ouro apresentam a forma linear entre os átomos de S(1)-Au(1)-Br(1) e os átomos S(2)-Au(2)-Br(2). O ângulo de coordenação para esses respectivos átomos foi de 173,00(9)° e 173,00(9)°, valores esses diferentes do esperado para uma hibridização sp de um metal de 180°.

A forma tiona do ligante livre é mantida na formação do complexo, como pode ser observado pelos valores de comprimentos de ligações encontrados para as ligações entre C(6)=N(3) e C(20)=N(8) de 1,305(11) Å e 1,308(11) Å, respectivamente. As ligações C(12)=S(1) e C(26)=S(2) possuem comprimento de ligação de 1,691(11) Å e 1,695(12) Å, respectivamente, com valores próximos aos encontrados para o agente complexante de 1,667(2) Å. Alguns comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o complexo 2{[AuBr(dpcetsz)]Br} podem ser verificados na Tabela 2.

Tabela 2: Principais comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) relativos ao poliedro de coordenação do complexo 2{[AuBr(dpcetsz)]Br}.

Au1–S1	2,262(3)	Br1–Au1–Au2	85,20(5)
Au1–Au2	3,155(8)	S2–Au2–Au1	101,92(11)
Au1–Br1	2,394(13)	C12–S1–Au1	110,4(4)
Au2–Br2	2,369(13)	S1–Au1–Au2	98,52(11)
Au2–S2	2,265(3)	S2–Au2–Br2	172,73(10)
		Br2–Au2–Au1	81,87(4)
		S1–Au1–Br1	173,000(5)

A cela unitária do complexo de ouro(I) é constituída por oito unidades assimétricas e se encontra representada segundo o plano cristalográfico *ac* na Figura 3.

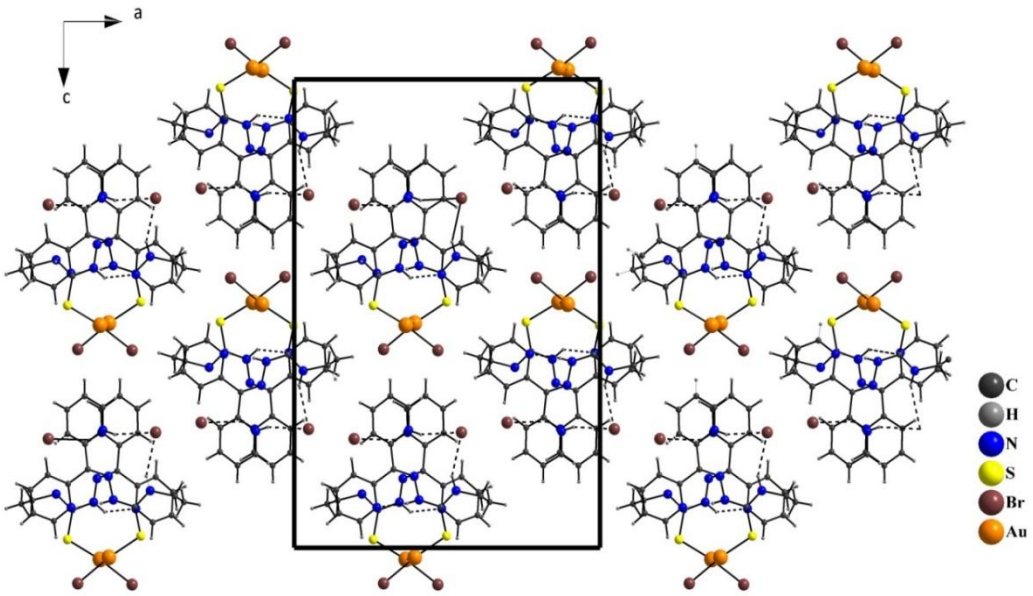


Figura 3: Representação da cela unitária de 2{[AuBr(dpcetsz)]} $^{2+}$*. As linhas pontilhadas representam as ligações de hidrogênio existentes no composto.*

Além da difração de raios X de monocristal, outras técnicas de análises como, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, análise elementar, RMN de ^{1}H e ^{13}C e ponto de fusão foram utilizadas para a comprovação da estrutura cristalina e molecular.

Os resultados obtidos se mostraram muito importantes pelas suas características peculiares e também pela dificuldade de obtenção de monocristais de complexos de ouro. Mas ainda há muito a ser pesquisado tendo em vista que muitos agentes complexantes apresentam grande potencial farmacológico e possuem diferentes estruturas, possibilitando assim a síntese e obtenção de novos complexos inéditos de ouro.

Referências:

[1] Selvamurugan, S.; Ramachandran, R.; Vijayan, P.; Manikandan, R.; Prakash, G.; Viswanathamurthi, P.; Velmurugan, K.; Nandhakumar, R.; Endo, A.; Polyhedron, **107**, 57–67 (2016).
[2] Reena, T.A.; Kurup M.R. P. Spectrochimica Acta Part, **76**, 322–327, (2010).
[3] Reena, T.A.; Kurup M.R. P. Polyhedron, **27**, 1825–1831 (2008).
[4] Pavan, F.R.; et.al. European Journal of Medicinal Chemistry, **45**, 1898–1905 (2010).
[5] Reena, T.A.; Kurup M.R. P. Polyhedron, **27**, 3461–3466 (2008).
[6] Khanye, a S. D.; Wan, B.; Franzblau, S.B.; Gut c J.; Rosenthal, J.; Smith, G.S.; Chibale, a K. journaul of organometallic chemistry, **696**, 3392–3396 (2011).
[7] Liu, W.; Bensdorf, K.; Proetto, M.; Abram, U.; Hagenbach, A.; Gust, R.; J. Med.Chem., **54**, 8605–8615 (2011).

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