Estudo Estrutural de Complexo de Cobre(II) com Ligante Hidrazona

Eduardo de Assis Duarte^{*1}(IC), Pedro H. Santiago²(PG), João Batista L. Martins¹(PQ),
Claudia Cristina Gatto²(PQ) **eduardarte3@gmail.com*

¹LQC – Laboratório de Química Computacional – UnB

²LASIC – Laboratório de Síntese Inorgânica e Cristalografia – UnB

Palavras-chave: Composto de Coordenação, Estudo Teórico, Raios-X, Gaussian09.

Introdução

As hidrazonas constituem uma classe de compostos que apresentam complexas propriedades biológicas, dentre elas, antitumoral, antituberculose, antifúngicas e ainda anticonvulsivantes.¹ Esses compostos são frequentemente utilizados como ligantes, na área de química de coordenação, uma vez que seus complexos metálicos apresentam propriedades biológicas acentuadas.² Assim, a busca por complexos que potencializem essas propriedades é um campo que está em constante expansão.³

Os estudos teóricos por meio da química computacional se tornaram um complemento bastante útil aos estudos experimentais, principalmente com o desenvolvimento de métodos cada vez mais sofisticados, algoritmos mais bem desenvolvidos, compiladores mais específicos e eficientes, além de computadores cada dia mais potentes.

Metodologia

A princípio, a estrutura molecular do composto de coordenação $[\text{Cu}_2(\text{apbh})_2(\text{DMF})(\mu\text{-SO}_4)]$ (Figura 1) foi modelada de acordo com os dados .CIF, obtidos após as análises experimentais de difração de Raios-X de monocristal do complexo.

Os cálculos de otimização foram feitos realizados pelo método de ondas planas do VASP e pelo Gaussian09, através da Teoria do Funcional de Densidade. Foram avaliadas além da geometria, o espectro vibracional no infravermelho e ultravioleta, além dos cálculos das cargas e dos mapas eletrostáticos.

Figura 1. Ilustração da unidade assimétrica do complexo $[\text{Cu}_2(\text{apbh})_2(\text{DMF})(\mu\text{-SO}_4)]$.

Resultados e Discussão

Nessa etapa foram utilizados os seguintes funcionais de troca e correlação B3LYP, PBE1PBE e B3PW91 (híbridos), CAM-B3LYP (híbrido de longo alcance) e wB97-XD (que inclui dispersão empírica), para todos esses funcionais foram utilizadas as bases atômicas LANL2DZ para o Cobre e 6-31G(d,p) para todos os demais átomos.

Depois de otimizada a estrutura, foram feitos os cálculos de desvio médio quadrático (RMSD), para que fosse feito o comparativo entre os dados teóricos obtidos com os experimentais. Esse resultado foi disposto na Tabela 1, abaixo.

Tabela 1. Comparativo dos RMSD em relação ao experimental (Å)

VASP (PW91)	B3PW91	B3LYP	wB97-XD	PBE1PBE	CAM-B3LYP
0,1412	0,3996	0,3761	0,9482	0,2666	0,2987

Utilizando a geometria otimizada, foram calculados os espectros vibracional no infravermelho e de absorção no ultravioleta-visível. Os resultados mais interessantes foram resumidos nas Tabelas 2 e 3, mostradas logo abaixo.

Tabela 2. Comparativo das bandas no espectro de infravermelho (cm⁻¹)

	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C=N}_{\text{py}})$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{N-N})$	$\delta(\text{py})$
Experimental	----	1641	1599	1566	1372	1120	713
Calculado	----	1637	1594	1556	1395	1164	729

Tabela 3. Comparativo das absorções no espectro de UV-Vis (nm)

	$\pi \rightarrow \pi^*$	TCLM	d-d
Experimental	261	381	683
Calculado	255	380	683
Força do Oscilador	0,0647	0,2033	0,0037

Conclusão

Os resultados obtidos foram satisfatórios, tendo em vista que os métodos computacionais aplicados ao composto de coordenação estudado geraram resultados dentro do que era esperado, tanto para as análises de infravermelho, ultravioleta-visível quanto nos cálculos dos mapas de potencial eletrostático por NBO. Portanto, os resultados alcançados foram positivos, complementando e corroborando os dados previamente obtidos pelas técnicas experimentais de análise.

Referências

- ¹El-Sabbagh, O. I., Rady, H. M., *Eur. J. Med. Chem.* **2009**, 3680, 44.
- ²Sharma, R. N., Sharma K. P., Dixit, S. N., *Asian J. Chem.* **2010**, 7683, 22.
- ³Tiago S. F., Santiago, P. H. O., Amaral, M. M. P., Martins, J. B. L., *J. Coord. Chem.* **2015**, 69, 330

Agradecimentos

Agradecimentos ao suporte computacional do LQC, aos dados experimentais do LASIC, à FAP-DF, ao CNPq e ao IQ-UnB.