

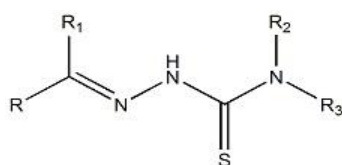
## Síntese e Caracterização Estrutural de um Complexo Inédito de Ouro(I) que Apresenta Aurofilicidade

C. M. Almeida<sup>a</sup>, C. C. Gatto<sup>a</sup>

<sup>a</sup>LASIC – Laboratório de Síntese Inorgânica e Cristalografia – Instituto de Química, Universidade 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.<sup>1,2</sup>

As tiossemicarbazonas (Figura 1) 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.<sup>3</sup> Essas tiossemicarbazonas possuem em sua estrutura uma variedade no seu modo de coordenação devido ao seu número de átomos doadores.<sup>3</sup> 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.<sup>4-7</sup>



R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> = H, grupos alquila ou arila

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<sub>4</sub>].

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)]}<sup>2+</sup> 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 <sub>28</sub> H <sub>32</sub> Au <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> N <sub>10</sub> S <sub>2</sub>
Massa Molar (g/mol)	1286,33
Sistema Cristalino	Ortorrômico
Grupo Espacial	Pbca
Parâmetros de cela	$\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$
a (Å)	18,381(9)
b (Å)	15,148(8)
c (Å)	26,505(13)
Volume (Å <sup>3</sup> )	7380,1(6)
Z	8
R1/wR2	0,0532/0,0799

A estrutura cristalina do complexo  $2\{[\text{AuBr}(\text{dpcetsz})]\text{Br}\}$  se mostrou inusitada devido a proximidade entre dois átomos de ouro presentes na estrutura com uma distância  $\text{Au}\cdots\text{Au}$  de 3,155(8) Å. Essa distância é menor do que a soma dos raios de Van der Waals sugerindo a presença de aurofilicidade no complexo. Ligações de hidrogênio intramoleculares são observadas entre os átomos  $\text{N}(4)\text{H}(4\text{A})\cdots\text{N}(1)$  e  $\text{N}(9)\text{H}(9\text{A})\cdots\text{N}(6)$ . Há também a presença de interações intramoleculares entre os átomos  $\text{N}(7)\text{H}(7)\cdots\text{Br}(3)^i$  cujo a operação de simetria é ( $i$ ):  $-x+1, y, -z+1/2$ ,  $\text{N}(5)\text{H}(5)\cdots\text{Br}(4)$  e  $\text{N}(1)\text{H}(1\text{A})\cdots\text{Br}(4)$  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.

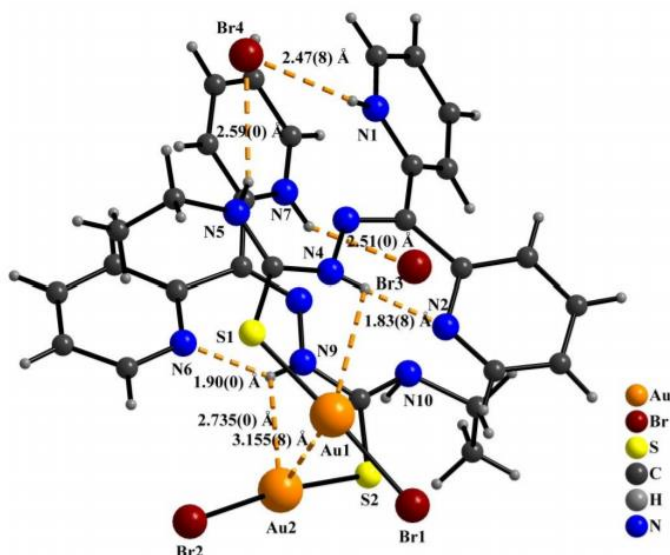


Figura 2: Representação do íon complexo  $2\{[\text{AuBr}(\text{dpcetsz})]\}^{2+}$ . As linhas pontilhadas demonstram a interações intra intermoleculares existentes no complexo.

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

A forma tona do ligante livre é mantida na formação do complexo, como pode ser observado pelos valores de comprimentos de ligações encontrados para as ligações entre  $\text{C}(6)=\text{N}(3)$  e  $\text{C}(20)=\text{N}(8)$  de 1,305(11) Å e 1,308(11) Å, respectivamente. As ligações  $\text{C}(12)=\text{S}(1)$  e  $\text{C}(26)=\text{S}(2)$  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  $2\{[\text{AuBr}(\text{dpcetsz})]\text{Br}\}$  podem ser verificados na Tabela 2.

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

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.

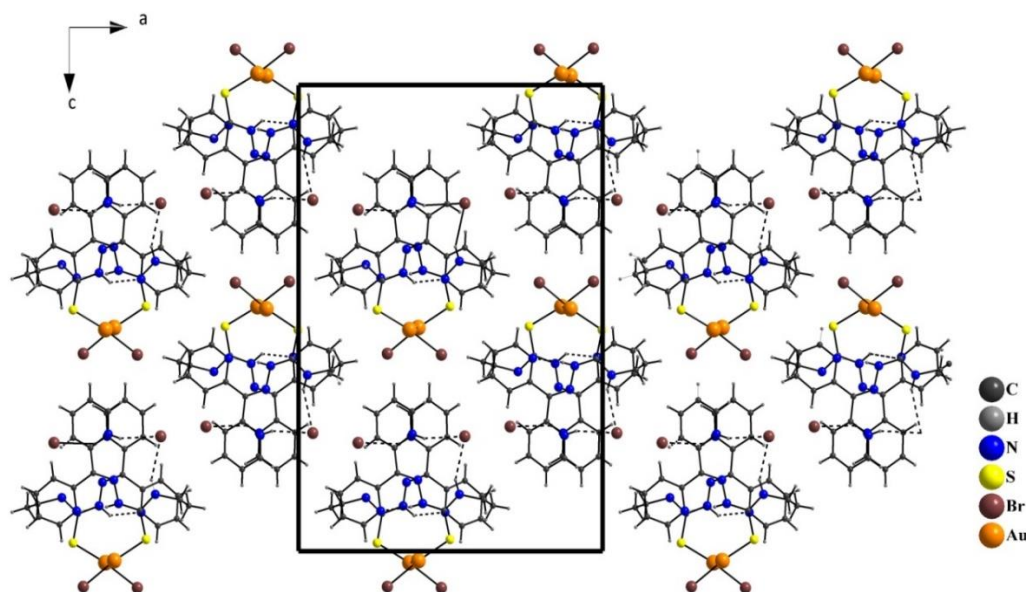


Figura 3: Representação da cela unitária de  $2\{[\text{AuBr}(\text{dpcetsz})]\}^{2+}$ . As linhas pontilhadas representam as ligações de hidrogênio existentes no composto.

Além da difração de raios X de monocristal, outras técnicas de análises como, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, análise elementar, RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  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. journal of organometallic chemistry, **696**, 3392–3396 (2011).
- [7] Liu, W.; Bendorf, K.; Proetto, M.; Abram, U.; Hagenbach, A.; Gust, R.; J. Med.Chem., **54**, 8605–8615 (2011).

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