

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJO DE COBRE(II) CON METIMAZOL Y FENANTROLINA

Nora M. Urquiza¹, Silvia G. Manca¹, Luis Lezama², Teófilo Rojo², Evelina G. Ferrer³

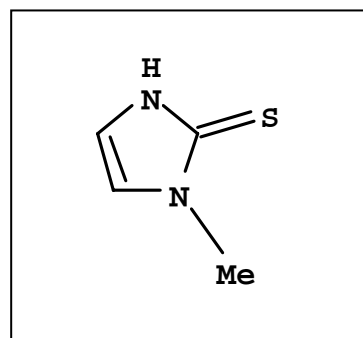
¹Cátedra de Química Analítica I, Instituto de Química Analítica, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, Universidad Nacional de Tucumán, Ayacucho 471, 4000, San Miguel de Tucumán.

² Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco, Apdo 644, 48080 Bilbao, España.

³Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR, CONICET/UNLP), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, C.C.962, 1900 La Plata, Argentina
nurquiza@unt.edu.ar

Introducción

Como parte de nuestro proyecto de investigación que estudia complejos derivados del fármaco antitiroideo metimazol (Figura); se han preparado y caracterizado hasta el momento dos complejos: $[\text{Cu}(\text{MeimzH})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Cu}(\text{MeimzH})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, sobre los cuales se han realizado ensayos *in Vitro* sobre inhibición de la actividad de la enzima fosfatasa alcalina, actividad similar superóxido dismutasa, entre otras cosas [1].



En relación a esos estudios, se continúa trabajando en la preparación de complejos derivados del mismo, presentando en este caso la preparación y caracterización del complejo de cobre con metimazol y fenantrolina.

Preparación del complejo sólido

$[\text{Cu}(\text{MeimzH})_2(\text{fen})]\text{Cl}_2$

La preparación se realizó utilizando una relación 2:1:1 metimazol: fenantrolina: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ previamente disueltos en 10 ml de agua, 5 ml de etanol, 2 ml de agua respectivamente. A la solución verde resultante, se le ajusta el pH a 10 bajo continua agitación. Se observa la formación de un precipitado verde claro, el cual se filtra, lava reiterada veces con etanol y se seca en estufa a 60°C. *Anal Calc:* 44.23% C, 3.68% H, 15.48% N, 11.79% S; *Exp:* 44.50% C, 3.74% H, 15.60% N, 11.82% S.

Características sobresalientes de los espectros de Infrarrojo

El ligando, una tiona heterocíclica, tiene la posibilidad de presentar tautomerismo en su molécula. La forma "tiona" es la dominante en el sólido. En solución, varios factores afectan dicho equilibrio, entre ellos, la naturaleza del metal, del solvente y el pH [2]. La prevalencia de la forma tiona en el sólido, es confirmada por la ausencia de la banda correspondiente al estiramiento $\nu(\text{SH})$ en 2500 cm^{-1} y la presencia de la banda relacionada al estiramiento $\nu(\text{NH})$ en 3108 cm^{-1} [3] (ver Tabla).

En los compuestos de coordinación formados por este tipo de ligandos aparecen cuatro bandas características en sus espectros infrarrojo, en las siguientes regiones: 1570-1395 cm^{-1} , 1420-1260, 1140-940 and 800-700 cm^{-1} . Estas bandas reciben la denominación característica de “tioamida I, II, III, IV”, respectivamente [4]. Las bandas I y II presentan poco carácter C=S y se originan principalmente en los modos de deformación correspondientes a los enlaces C=N y NH, en cambio las bandas III y IV se relacionan con el mayor contenido del enlace C=S. Todas estas bandas se utilizan para predecir el modo de coordinación en estos complejos.

Con respecto a los complejos en estudio, se pueden mencionar las siguientes características espectrales (ver Tabla y figura: complejo (azul), metimazol (negro), fenantrolina (roja)):

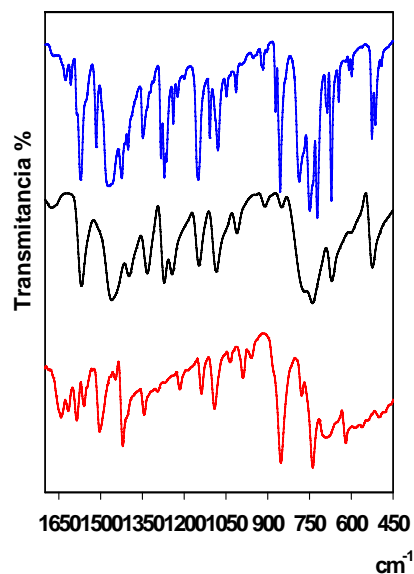
-La ausencia de cambios significativos en la posición de la $\nu(\text{NH})$ sugiere que no existe interacción vía el nitrógeno del ligando.

-Los cambios más significativos se presentan para la banda de la tioamida IV quien presenta mayor proporción de estiramiento $\nu(\text{CS})$. El efecto producido consiste en el desplazamiento de la banda hacia menores frecuencias. Además puede observarse el desdoblamiento de la misma [5,6].

-En relación a la presencia de fenantrolina en el complejo, se puede mencionar que aparecen las bandas típicas de fenantrolina coordinada 1607 y 1516 cm^{-1} asociadas a las vibraciones de los estiramientos $\nu(\text{C}=\text{N})$ y $\nu(\text{Ar C-C})$ de los anillos aromáticos de fenantrolina, así como las bandas típica de gran intensidad entre 850-700 cm^{-1} , que muestran corrimiento indicativo de la coordinación de la misma al centro metálico.

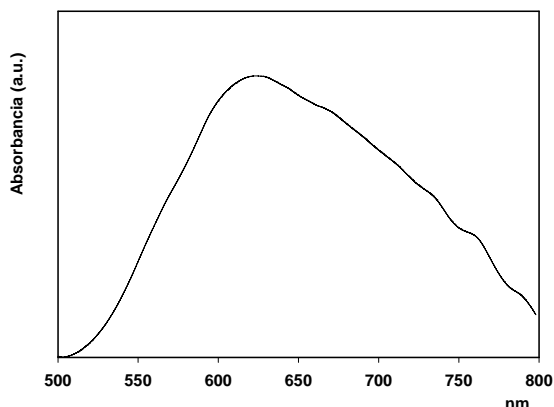
MeimzH	[Cu(MeimzH) ₂ (fen)]	Asignaciones	
3108 f	3115 f	$\nu(\text{NH})$	Bandas de la tioamida
1462 f	1470 f	I	
1271 f	1283 f	II	
1084 m	1108 m	III	
766 m	743 m 724 m	IV	
	871 mf 855 mf	fen	

f=fuerte, m=media



Espectroscopía UV-Visible

La disolución del complejo verde claro en agua da lugar a una solución azul de espectro electrónico con una intensa banda con máximo en 623 nm. La posición de la banda se encuentra en concordancia con una esfera de coordinación formada tanto por átomos de nitrógeno como por azufre (CuN_2S_2).



El espectro de reflectancia difusa se caracteriza por una ancha banda que abarca la región comprendida entre 500-830 nm. Esta banda asignada a las transiciones d-d del Cu(II) se origina en las transiciones $xz,yz \rightarrow x^2-y^2$ conteniendo un hombro a menor energía debido a la transición $z^2 \rightarrow x^2-y^2$. También se presenta una banda a 370 nm que puede atribuirse a transferencia de carga L-M [7].

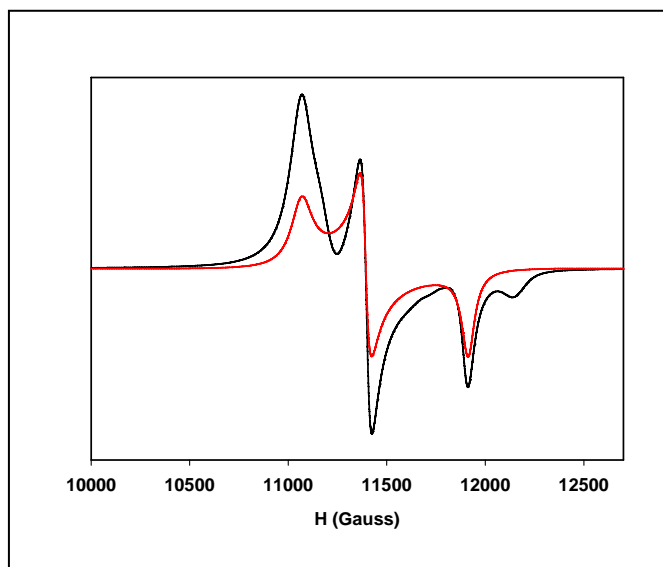
Espectroscopía de Resonancia Paramagnética

Los espectros fueron registrados sobre muestras policristalinas en banda X y en banda Q a temperatura ambiente y a bajas temperaturas. Los ajustes y simulaciones fueron realizados mediante el programa WINEPR SimFonia, de estas simulaciones fueron obtenidos los valores de los principales parámetros para el Hamiltoniano de Spin.

La señal obtenida en este caso muestra la figura típica de un espectro de características rómbicas. Sobre la derecha se muestra una pequeña contribución de una señal axial invertida que es interesante por lo poco frecuente.

El mejor ajuste conseguido está representado por los valores de los parámetros en: $g(z)=2.204$, $g(x)=2.0475$ y $g(y)=2.141$ y $Az=170 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $Ax=Ay=65 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

Figura: Espectro experimental (—) y simulado (—) de EPR de una muestra policristalina del complejo azul en banda Q a 290K.



Conclusiones

En esta oportunidad se habría logrado preparar un complejo simulando un entorno existente en las proteínas azules de cobre (CuN_2S_2). Estudiando el mismo mediante diferentes técnicas espectroscópicas llegamos a una caracterización estructural que nos permitiría evaluar a futuro sus potenciales aplicaciones biológicas.

-
- [1] N.M. Urquiza, S.G. Manca, M.A. Moyano, R. Arrieta Dellmans, L. Lezama, T. Rojo, L.G. Naso, P.A.M. Williams, E.G. Ferrer*, *BioMetals* 23: (2010) 255–264.
[2] E.S. Raper, J.R. Creighton, W. Clegg, *Inorg. Chim. Acta*, 183 (1991) 179-187.
[3] E.S. Raper, J.L. Brooks, *J. Inorg. Nucl. Chem* 39 (1997) 2163-2166.

- [4] J.Jolley, W.I.Cross, R.G.Pritchard, C.A. McAuliffe, K.B. Nolan, *Inorg. Chim. Acta* 315 (2000) 36-43.
- [5] N.A. Bell, W. Clegg, S.J. Coles, C.P. Constable, R.W. Harrington, M.B. Hursthouse, M.E. Light, E.S. Raper, C. Sammon, M.R. Walker, *Inorg.Chim. Acta* 357 (2004) 2091–2099.
- [6] E.S. Raper, J.R. Creighton, N.A. Bell, W.Clegg, L. Cucuruil-Sfinchez, *Inorg. Chim. Acta* 277 (1998) 14-20.
- [7] A.B.P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy* (2nd. edition), Elsevier, The Netherlands, 1984
-