Utilização de MALDI na caracterização estrutural de complexos trinucleares de rutênio

Sofia Nikolaou*[1] (PQ), Luciano P. Silva[2] (PQ) e Carlos Bloch Jr.[2] (PQ)
[1]Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto - USP, Av. do Café s/número, Monte Alegre, CEP 14040-903, Ribeirão Preto, SP, Brasil. sofian@fcfrp.usp.br

Palavras Chave: espectrometria de massa, complexos trinucleares de rutênio, MALDI.

Introdução

Acerca de dez anos, houve um grande avanço na caracterização estrutural de complexos inorgânicos e sistemas inorgânicos supramoleculares, baseada na espectrometria de massas e duas de suas técnicas de ionização, chamadas ESI e MALDI ("electron spray ionization" e "matrix assisted laser ionization", respectivamente). Em termos dos complexos trinucleares de rutênio (fórmula geral $[Ru_3O(CH_3COO)_6(L)_3]PF_6$, L = ligante piridínico ou molécula de solvente), recentemente foi reportado que a força relativa da ligação dos ligantes L com a unidade $[Ru_3O]$ é variável e pode ser determinada por espectrometria de massas,[1] bem como pode-se detectar, através de experimentos de ESI MS/MS, rearranjos estruturais em fase gasosa do arcabouço $[Ru_3O(CH_3COO)_6]$.[2] A fim de verificar a influência da técnica de ionização no padrão de fragmentação dessa classe de complexos, este trabalho apresenta os resultados de medidas de MALDI MS dos clusters $[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2(CH_3OH)]^+$ (**1**) e $[Ru_3O(CH_3COO)_6(pic)_2(H_2O)]^+$ (**2**), onde *py* = piridina e *pic* = 4-metilpiridina (picolina) (figura 1).

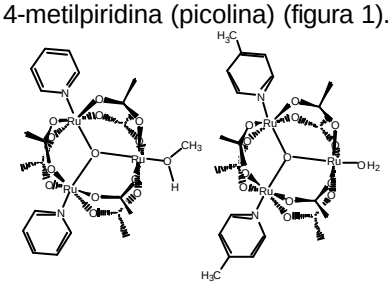

Figura 1. Estrutura dos complexos estudados

Resultados e Discussão

Para as analyses de MALDI-TOF MS, as amostras foram incorporadas à solução da matriz do ácido alfa-ciano-4-hidroxi-cinâmico e acondicionadas nos possos da placa de MALDI. O espectro MALDI MS do complexo $[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2(CH_3OH)]^+$ apresenta dois picos centrados em *m/z* 833 e 754, que correspondem aos fragmentos $[\mathbf{1} - CH_3OH]^+$ e $[\mathbf{1} - CH_3OH - py]^+$, respectivamente. A separação entre as linhas da distribuição isotópica corresponde à *m/z* = 1, mostrando que os íons detectados em fase gasosa conservam a carga +1. É importante ressaltar que o pico do íon molecular $\mathbf{1}^+$ (*m/z* = 863,7) não é detectado e, em conformidade com dados de ESI MS[1], o resultado mostra que a ligação da molécula de solvente ao centro $[Ru_3O]$ é relativamente fraca e sofre dissociação já na fonte. Por outro lado, diferentemente dos dados reportados na literatura[1], aqui o ligante periférico piridina também sofre dissociação na fonte, gerando o íon centrado em *m/z* 754, mostrando que a ionização através de MALDI é capaz de fornecer mais energia à amostra, de modo a clivar uma ligação química relativamente forte. Entretanto, conforme esperado, a quebra desta ligação ocorre em menor extensão, uma vez que a intensidade do pico em *m/z* 754 é cerca de quatro vezes menor em relação ao pico em *m/z* 833. O padrão de dissociação do complexo $[Ru_3O(CH_3COO)_6(pic)_2(H_2O)]^+$ ($[\mathbf{2}]^+$ *m/z* = 877,7) é análogo ao descrito acima para o complexo $\mathbf{1}^+$, apresentando picos centrados em *m/z* = 861 e 768, atribuídos aos fragmentos $[\mathbf{2} - H_2O]^+$ e $[\mathbf{2} - H_2O - pic]^+$. Neste caso ocorrem fragmentações adicionais, gerando os íons centrados em *m/z* = 846 e *m/z* = 831, atribuídos às espécies $[\mathbf{2} - H_2O - CH_3]^+$ e $[\mathbf{2} - H_2O - 2CH_3]^+$, oriundas da clivagem radicalar da ligação do grupamento metila com o anel aromático, no ligante picolina. A literatura tem reportado eliminações de CH_3 radicalares de vários sistemas aromáticos, como por exemplo em flavonóides.

Conclusões

Segundo os resultados apresentados neste trabalho, não há diferença significativa no padrão de fragmentação dos complexos, exceto pela perda sucessiva das metilas, no caso onde L = *pic*. Porém, em ambos os casos observa-se a perda do ligante piridínico periférico, que é menos lábil do que a molécula de solvente coordenada, por influência da fonte. Nas próximas etapas deste trabalho, pretende-se ampliar a série de complexos estudados e realizar experimentos de MALDI MS/MS, a fim de aprofundar os conhecimentos a respeito do comportamento dos complexos em fase gasosa.

Agradecimentos

FAPESP e CNPq - RENAMI

[1] Eberlin, M. N.; Tomazela D. M.; Araki, k.; Alexiou, A. D. P.; Formiga A. L. B.; Toma, H. E.; Nikolaou, S.; *Organometallics*, **2006**, *25*, 3245. [2] Moreira, E. Z.; Moraes, L. A. B.; Iamamoto, Y., Eberlin, M. N.; Nikolaou, S.; **2007**, manuscrito em preparação.