

Caracterização espectroscópica e estrutural por ^1H RMN de nitrosilo complexos de rutênio contendo ligantes quinolínicos

Elisa C. Fornari*¹ (IC), Ana Paula L. Librandi¹ (TC), Sofia Nikolau¹ (PQ)

Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto - USP, Av. do Café s/número, Monte Alegre, CEP 14040-903, Ribeirão Preto, SP, Brasil. lfornari@yahoo.com.br

Palavras Chave: óxido nítrico, rutênio, quinazolina, isoquinolina, empilhamento π .

Introdução

Devido ao crescente acúmulo de conhecimento a respeito das propriedades de complexos de metais de transição liberadores de óxido nítrico,^{1, 2} o objetivo deste trabalho é comparar as propriedades de dois nitrosilos complexos de rutênio, cuja esfera de coordenação é completada pelos ligantes quinolínicos quinazolina (qui) e isoquinolina (iso) (Figura 1). O interesse no uso deste tipo de ligante reside no fato do fragmento quinolínico estar amplamente presente em biomoléculas e seus derivados constituiriam uma importante classe de fármacos denominados Drogas Anti-Inflamatórias Não - Esteroidais (NSAID, da expressão em inglês).³

Resultados e Discussão

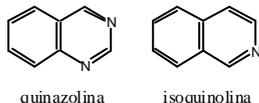


Figura 1. Ligantes L dos complexos *cis*-[Ru(NO)(bpy)₂(L)](PF₆)₃

A síntese e a caracterização dos complexos foi reportada anteriormente.⁴ Dados de análise elementar são mostrados a seguir:

<i>cis</i> -[Ru(NO)(bpy) ₂ (L)](PF ₆) ₃		teórico	experimental
L = qui . quinazolina	%C	38,0	38,2
	% N	11,1	11,2
	% H	2,5	2,7
L = iso . HPF ₆	%C	30,2	30,8
	% N	7,3	7,5
	% H	2,1	2,1

Segundo a tabela acima, os valores de análise elementar mostram que o complexo onde L = qui é isolado associado a uma molécula de qui e sugerem fortemente que esta associação é estequiométrica. Possivelmente, ela ocorre por empilhamento π , uma vez que o ligante apresenta nuvem de elétrons deslocalizados. O espectro eletrônico do composto em acetonitrila apresenta uma banda na região do visível, em 430 nm com $\epsilon = 5700 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ L. Para verificar a hipótese da interação por empilhamento π , testou-se o efeito do meio na banda de absorção em 430 nm. O espectro em meio aquoso ácido (pH = 2,16) não apresenta esta banda. Ao longo de uma titulação ácido - base (adições de solução NaOH de modo a ter incrementos de 0,5 unidade de pH), a absorção na região do visível aumenta, gerando uma

banda em 418 nm (em pH = 6,45). Sabendo-se que o pKa do ligante qui é 3,5 e dele coordenado é 2,8⁴, em pH = 2,16 este ligante encontra-se protonado, provavelmente impedindo a associação da molécula coordenada e livre, por repulsão das cargas positivas. À medida que o pH eleva-se e os ligantes são desprotonados, a interação de empilhamento π , de natureza hidrofóbica, passa a ser favorecida em meio aquoso e a absorção na região do visível se restabelece.

Medidas de ^1H RMN COSY revelam espectros complicados, apresentando multipletos sobrepostos na região dos aromáticos (7 a 10 ppm). Isso ocorre devido à baixa simetria dos complexos, o que torna os quatro anéis piridínicos dos ligantes periféricos 2,2'-bipiridina não -equivalentes magneticamente. Os sinais dos ligantes iso e qui também se encontram sobrepostos nesta região. No entanto, onde L = iso, a somatória dos valores experimentais de integral é compatível com o número total de prótons presentes na estrutura ($I_{\text{exp}} = 22,8$ e $I_{\text{calc}} = 23$), enquanto no caso do complexo onde L = qui, ocorre um alargamento nos sinais em 9,17 e 8,93 ppm (atribuídos ao ligante qui) e o valor experimental de I (28,2) é mais alto do que o número de núcleos presente na estrutura (22), sugerindo fortemente a presença de um agregado.

Conclusões

Os complexos de rutênio - óxido nítrico em estudo possuem diferentes características estruturais e espectroscópicas, a despeito da semelhança estrutural de seus co-ligantes. O aparente empilhamento- π que ocorre no complexo de quinazolina introduz uma banda de absorção na região do visível, o que abre a possibilidade de utilizar luz com maiores comprimentos de onda na fotolabilização do NO. A próxima etapa deste trabalho implica na realização de novos experimentos de RMN e em cálculos de modelagem molecular visando melhor caracterizar o efeito observado no caso do complexo onde L = qui.

Agradecimentos

FAPESP e CNPq (PIBIC e IM-INOFAR)

¹ Sauaia, M. G.; Lima, R. G. de; Tedesco, A. C.; Silva, R. S. *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*(26), 9946. ² Tfouni, E.; Franco, D. W.; McGarvey, B. R.; Krieger, M. *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, *236*(1/2),

57. ³ Michaelidou, A. S.; Hadjipavlou-Litina, D.; *Chem. Rev.*, **2005**, *105*, 3235. ⁴ Fornari, E. C., Librandi, A. P. L., Nikolaou, S.; Livro de Resumos do 14 SIICUSP, 2006, Ribeirão Preto.