

Síntese, Caracterização e Modelagem Molecular de um Novo Complexo mononuclear de Co(III), [Co(BEPA)₂]⁺

Elizabeth T. Souza (PG),^a Lorenzo C. Visentin (PQ),^a Sérgio P. Machado (PQ),^a Marciela Scarpellini (PQ)^a

^aInstituto de Química, UFRJ; CEP 21949-909, Rio de Janeiro, RJ marciela@iq.ufrj.br

Palavras Chave: complexos de cobalto(III), estrutura cristalina, modelagem molecular, DFT.

Introdução

A hipoxia é uma condição patológica na qual o corpo, ou região dele, é privada do suprimento adequado de oxigênio. Este é um aspecto comum em vários tumores sólidos, contribuindo para a ineficácia da radioterapia e talvez da quimioterapia.¹ Atualmente, agentes terapêuticos vêm sendo desenvolvidos a fim de selecionar e eliminar as células hipóxicas em tumores, incluindo prodrugas que sofrem redução endógena pelas enzimas presentes nas células, resultando na formação de um intermediário transiente, usualmente produto da redução de um elétron.² Tem-se focado a atenção em quinonas, nitrocompostos, e N-óxidos como substrato para redução de um elétron nas células hipóxicas, mas alguns complexos de Co(III) podem também ser ativados por redução. Uma vez que complexos de Co(II) são mais lábeis do que os de Co(III), a posterior redução pode ser usada para liberar ligantes citotóxicos em baixas condições hipóxicas.¹ Visando a obtenção de possíveis prodrugas, apresentamos neste trabalho, a síntese as caracterizações e os estudos de modelagem molecular através da Teoria do Funcional de Densidade de um novo complexo de Co(III), [Co(BEPA)₂]⁺, **1**.

Na figura 1a o íon Co(III) encontra-se hexacoordenado a duas moléculas do ligante BEPA que se ligam em um arranjo facial. O plano equatorial é composto pelos átomos de nitrogênio piridínicos e oxigênio fenólicos coordenados, respectivamente a 2,0024 Å e 1,9063 Å. O plano axial é composto pelos átomos de nitrogênio amínicos coordenados *trans* entre si a 2,0043 Å. As distâncias de ligação Co-N_{amínico} e Co-O_{fenólico} estão na faixa observada para complexos mononucleares de Co(III) baixo-spin contendo ligantes N,O-doadores.³ O complexo foi modelado por DFT usando o programa SPARTAN 04 com base híbrida B3LYP/6-31G* e pseudo potencial para o átomo de cobalto. A geometria otimizada (figura 1b), mostra excelente concordância com os resultados de difração de raios-X. O orbital HOMO apresenta grande participação dos fenolatos, enquanto que os orbitais LUMO apresentam forte participação do orbital dz² no cobalto, dos nitrogênios piridínicos.

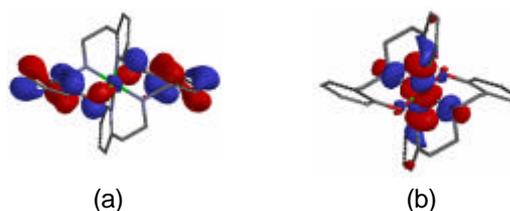


Figura 2. (a)Orbital HOMO, (b) Orbital LUMO

Resultados e Discussão

O complexo **1** foi sintetizado a partir de quantidades equimolares de CoCl₂·6H₂O e do ligante HBEPA [(2-hidroxibenzil)(2-(piridil-2il)etil)amina] em CH₃OH. Monocristais adequados à resolução da estrutura cristalina por difração de raios X foram obtidos por recristalização em metanol/etanol1:1. IV (KBr): [ν(OH)]: 3402; [ν(CH_{Ar})]: 3120-3054; [ν(NH_{sec})]: 2920; [ν(C=N_{pirid})]: 1626; [ν(C=C)]: 1597-1445; [ν(CO)]: 1278 e [δ(CH_{Ar})]: 764 cm⁻¹. UV-Vis (CH₃OH): λ_{max}/nm (ε/L.mol⁻¹.cm⁻¹): 435 (1835); 290 (7523,5); 225 (ombro 15085); 215 (15890).

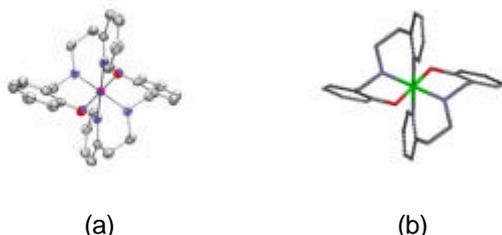


Figura 1. (a) ORTEP⁴ do complexo **1**, (b) Complexo **1** otimizado.

Conclusões

O HBEPA é capaz de estabilizar o íon Co(III) que, de acordo com os resultados apresentados é mantido no estado sólido e em solução. Os estudos de modelagem molecular evidenciam uma grande participação dos fenolatos no orbital HOMO, o qual influencia diretamente nas propriedades eletrônicas do complexo.

Agradecimentos

Capes, CNPq, FAPERJ, FUJB, Fundação José Pelúcio Ferreira e ao LDRX-UFF.

¹ G-One Ahn.; David C. W; William A. D and William R. W. *Radiation research*. **2004**, *162*, 315.

²David C. W.; Penelope J. B. *J. Am. Chem. Soc, Dalton*. **2000**, 925.

³Shakyya, R. et al. *Dalton Trans*. 2006, 2517.

⁴Farrugia, L. J.J. *Appl. Crystallogr*. **1997**, *30*, 565.