

Estudo de modelagem molecular (DFT) do complexo liberador de óxido nítrico [Ru(bpy)₂(qui)NO](PF₆)₃·(qui)

Sofia Nikolaou* (PQ)¹, Elisa C. Fornari (IC)¹, Antônio E. H. Machado (PQ)². sofian@fcrp.usp.br

¹ Departamento de Física e Química da Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto – USP, ² Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia

Palavras Chave: rutênio, modelagem molecular, DFT, óxido nítrico

Introdução

Atualmente há um grande interesse na obtenção de complexos que liberem NO através de irradiação com luz na região do visível, como é o caso do [Ru(bpy)₂(qui)NO](PF₆)₃·(qui)¹. Este complexo apresenta uma propriedade estrutural interessante: a associação de uma molécula adicional de quinazolina por interação não-covalente, que confere a ele absorção na região do visível. A fim de melhor interpretar e corroborar as evidências experimentais para tal associação, este trabalho apresenta um estudo teórico do complexo a partir de resultados de modelagem molecular DFT.

Resultados e Discussão

Os cálculos foram feitos usando o pacote computacional Gaussian 03, versão multiprocessador. As otimizações de geometria foram efetuadas sem restrições de simetria, usando o conjunto de bases atômicas “double- ζ ” LANL2DZ com pseudopotencial para o Ru, e DGDZVP (“double- ζ ” e polarizada) para os demais átomos. O funcional híbrido B3LYP foi usado em todos os cálculos. O espectro de excitação em acetonitrila (IEFPCM) foi computado para 65 estados excitados (TDDFT, funcional mpw1pw91). Neste caso, a base LANL2DZ com pseudopotencial foi usada para o Ru, 631g(d) para C, O e N, e 3-21g* para o H. A energia de estabilização, sem correções, para a formação do complexo “empilhado” foi calculada através da equação:

$$[E_{\text{estab.}} = E_{(\text{comp.} + \text{qui.})} - E_{(\text{comp.})} - E_{(\text{qui.})}]$$

Dados de análise elementar do complexo *cis*-[Ru(NO)(bpy)₂(qui)](PF₆)₃ mostram que ele cristaliza com uma molécula de quinazolina não coordenada associada à estrutura. Seu espectro eletrônico, diferentemente de complexos com estrutura similar², apresenta uma banda na região do visível, com $\lambda_{\text{máx}} = 430\text{nm}$ em CH₃CN. A primeira explicação para tais dados experimentais, bem como para a dependência com variações de solvente e pH apresentada por esta banda¹, era a ocorrência de associação entre a *qui* coordenada e a *qui* livre por interação hidrofóbica de empilhamento π . No entanto, os dados obtidos através de cálculos mecânico-quânticos sugerem que

a associação entre o complexo e a *qui* livre ocorre através da formação de duas ligações de hidrogênio envolvendo a *qui* e uma das bipyridinas (Fig. 1). A energia de estabilização calculada para esse complexo (-88 kJ/mol) sugere que a existência dessas ligações de hidrogênio é suficiente para justificar a associação. As distâncias estimadas para as ligações N···H–C(aromático) são em torno de 2.34Å, dentro da faixa esperada para interações desse tipo³. No que tange ao espectro de absorção do complexo, o espectro simulado apresenta componentes em 299 nm e 320 nm, que correspondem, com boa concordância, à banda em 290 nm e ao ombro em aproximadamente 330 nm observados experimentalmente. Além destes, apresenta dois componentes centrados em 401nm e 471nm, que contribuem para uma banda larga, de baixa intensidade, com máximo em aproximadamente 425nm, que corresponde à absorção em 430 nm apresentada pelo complexo.

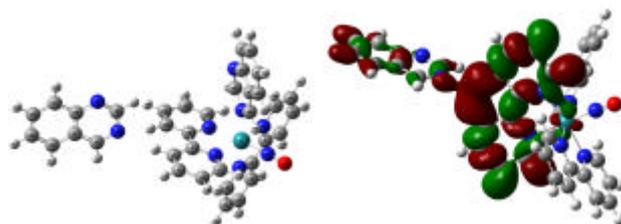


Figura 1. Estrutura do complexo *cis*-[Ru(NO)(bpy)₂(qui)](PF₆)₃·(qui) obtida por modelagem molecular e do OM envolvido na formação das ligações de hidrogênio.

Conclusões

Os dados de modelagem molecular estão em acordo com aqueles obtidos experimentalmente para o complexo [Ru(bpy)₂(qui)NO](PF₆)₃·(qui) e mostram um resultado inusitado, no qual a associação de uma molécula de quinazolina ao complexo aparentemente ocorre através da formação de ligações de hidrogênio.

Agradecimentos

FAPESP, FAPEMIG e CNPq.

¹Fornari, E. C.; Marchesi, M. S. P.; Machado, A. E. H.; Nikolaou, S. J. *Inorg. Biochem.*, **2008**, submetido. ²Sauaia, M.G.; da Silva, R.S.; *Trans.Met. Chem.*, **2003**, 28, 254. ³Mascal, M. *Chem. Commun.* **1998**, 303; Rowland, R. S., Taylor, R., *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 7384. Valdez-Martinez, J., Li, D. T., Swearingen, J. K., Kaminsky, W., Kelman, D. R., West, D. X., *Rev. Soc. Quim. Mex.*, **2004**, 48, 235. Näntinen, K. I., Rissanen, K. *Crist. Growth Des.*, **2003**, 3(3), 339.