

Complexos de rutênio com a base nitrogenada citosina: identificação de isômeros em solução e no estado sólido

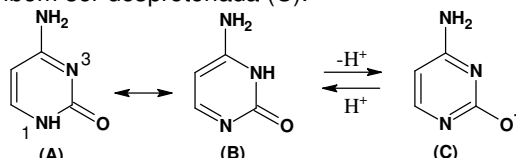
Rodrigo S. Corrêa* (PG)¹, Marília I. F. Barbosa (PG)¹, Javier Ellena (PQ)², Alzir A. Batista (PQ)¹. e-mail: rodrigocorrea@ufscar.br

¹ Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Rodovia Washington Luiz, KM 235 CP 676, CEP 13561-901, São Carlos-SP, ² Instituto de Física de São Carlos - USP, Cx. P. 369, 13560-970, São Carlos-SP.

Palavras Chave: Rutênio, base nitrogenada, isomerismo, RMN ³¹P{¹H}, interações moleculares.

Introdução

Muitos estudos em Química Bioinorgânica têm utilizado bioligantes para a síntese de novos complexos metálicos.^[1] Uma vez que os bioligantes já estão inseridos no meio biológico, eles não apresentam riscos aos seres vivos, além da possibilidade de formarem complexos com capacidade de mimetizar os alvos biológicos.^[2] No presente estudo o bioligante utilizado foi a citosina, uma base nitrogenada que compõe o material genético, estabilizando a estrutura de dupla hélice do DNA através de ligações de hidrogênio com guanina (pareamento C≡G). A molécula de citosina apresenta versatilidade química, podendo ser encontrada em equilíbrio tautomérico (A e B) e também ser desprotonada (C).^[3]



Devido à sua versatilidade, a citosina pode se coordenar de maneira mono ou bidentada.^[3, 4] Assim, o objetivo deste trabalho é analisar o comportamento do bioligante citosina em relação ao complexo precursor *cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)], onde dppb é 1,4-bis(difenilfosfina)butano e bipy se refere ao ligante 2,2'-bipiridina.

Resultados e Discussão

Através da síntese envolvendo o bioligante citosina com o precursor *cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)], em etanol, obteve-se um sólido laranja, cujo espectro de RMN ³¹P{¹H} está ilustrado na Figura 1.

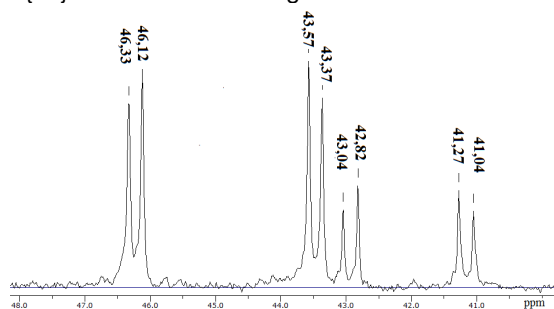


Figura 1. Espectro de RMN ³¹P{¹H} realizado em EtOH/D₂O.

A presença de quatro dubletos sugere a existência de uma mistura contendo dois produtos, em que o par de dubletos de maior intensidade ocorre na 34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

região de 43,47 e 46,23 ppm (²J= 33,21 Hz) e os de menor intensidade na região de 41,16 (J= 37,26 Hz) e 42,93 ppm (²J= 36,45 Hz). Pela integração de ambos os pares observa-se a razão 2:1 entre eles. A análise cristalográfica revelou a presença dos dois complexos em um mesmo cristal, ou seja, ocorreu a formação de um co-cristal (Figura 2).

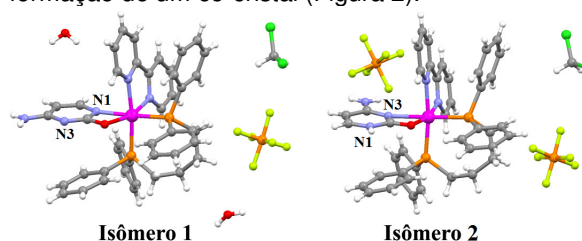


Figura 2. Estrutura dos dois isômeros obtidos.

O isômero 2 necessita de duas moléculas de PF₆⁻ para equilibrar a carga do cátion, significando que o ligante se coordenou de forma neutra, diferindo do isômero 1 que o ligante está desprotonado. Salienta-se que a identificação destes isômeros durante o refinamento foi possível pelo balanço de cargas das espécies, pois a molécula de citosina apresenta-se desordenada. Assim, não é confiável considerar os comprimentos de ligação e a localização dos átomos de hidrogênio no mapa de Fourier.

Ambos isômeros apresentam o átomo de oxigênio coordenado *trans* ao átomo de nitrogênio da bipy. Observa-se que a principal diferença entre os isômeros está na forma como se coordena o átomo de nitrogênio *trans* ao átomo de fósforo da dppb (Fig. 2). No isômero 1 é o átomo N1 que se liga ao centro metálico, enquanto no isômero 2 observa-se que ocorre a coordenação envolvendo o átomo N3.

Conclusões

Um mistura de dois isômeros foi obtida e identificada através de RMN ³¹P{¹H} e por meio de difração de raios X. As diferenças entre eles são as cargas para estabilizar o cátion e a forma como o nitrogênio da citosina está ligada.

Agradecimentos

À FAPESP, CAPES e CNPq.

¹ Fish, R. H. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 185(6), 569-584.

² Meggers E. *Chem. Commun.* **2009**, 1001-1010.

³ Bruning W., Ascaso I., Freisinger E., Sabat M., Lippert B., *Inorg.Chim.Acta* **2002**, 339, 400.

⁴ Qui D., Palacios E., *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1990**, 46, 1220.