

trans-[Ru^{II}(NO⁺)(NH₃)₄P(OEt)₂(O)](PF₆)₂: Síntese e ReatividadeDaniela R. Truzzi¹(PG)*, Douglas W. Franco¹(PQ) *danitruzzi@iqsc.usp.br¹Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. Av. Trabalhador São-Carlense, 400, São Carlos, São Paulo, Brasil.

Palavras Chave: Óxido Nítrico, Tetraaminas de Rutênio, Fosfitos

Introdução

O íon complexo *trans*-[Ru^{II}(NO⁺)(NH₃)₄P(OEt)₃]³⁺ é um eficiente doador de NO¹, seu potencial de redução acessível a redutores biológicos, elevada constante de velocidade específica de liberação de NO, baixa citotoxicidade frente a células normais e solubilidade em água¹ o tornam altamente atraente como modelo de pró-fármaco. No entanto, este complexo é instável em meio aquoso, apresentando como produtos de reação o *trans*-[Ru^{II}(H₂O)(NH₃)₄P(OEt)₃]²⁺, *trans*-[Ru^{II}(NO⁺)(H₂O)(NH₃)₄]³⁺ e P(III) livre². Este trabalho visou a síntese do complexo *trans*-Ru^{II}(NO⁺)(NH₃)₄P(OEt)₂(O)](PF₆)₂ e sua caracterização. Além da avaliação da reatividade dos íons *trans*-Ru^{II}(NO⁺)(NH₃)₄P(OEt)₂(O)]²⁺ e *trans*-[Ru^{II}(NO⁺)(NH₃)₄P(OEt)₃]³⁺ em meio aquoso.

Resultados e Discussão

O complexo *trans*-[Ru^{II}(NO⁺)(NH₃)₄P(OEt)₂(O)](PF₆)₂ foi sintetizado através da reação entre Ru^{II}(H₂O)(NH₃)₅]²⁺ e dietil fosfito em acetona anidra, seguido de borbulhamento de NO. O sólido obtido foi caracterizado espectroscopicamente (³¹P RMN, δ=68,0 ppm; ¹³C RMN, δ=18,8 e 63,5 ppm; ¹H RMN δ=1,40 e 4,20 ppm) e espectrofotometricamente (λ=310 nm - ε=956 L mol⁻¹ cm⁻¹, ν_{NO+}=1887 cm⁻¹). O E_{NO⁺/NO⁰} e E_{Ru^{III}/Ru^{II}} foram determinados por Voltametria Cíclica como iguais a -0,50 e 0,29 V vs ECS (pH 2,0, μ=0,1 mol L⁻¹, 25°C).

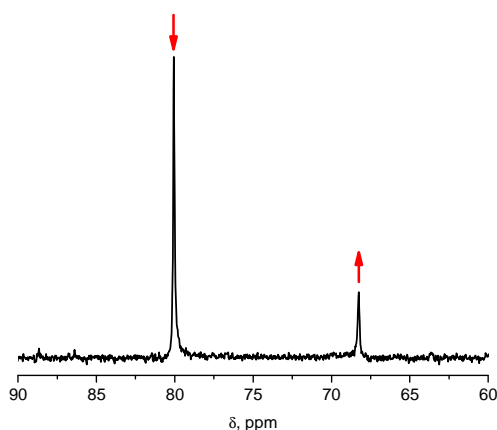


Figura 1. ³¹P RMN do íon *trans*-[Ru^{II}(NO⁺)(NH₃)₄P(OEt)₃]³⁺ após 1 dia em solução pH 3,0 e a 25°C.

34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

O espectro de ³¹P RMN do íon *trans*-[Ru^{II}(NO⁺)(NH₃)₄P(OEt)₃]³⁺ apresenta apenas um pico em 80,0ppm e o *trans*-[Ru^{II}(NO⁺)(NH₃)₄P(OEt)₂(O)]²⁺ em 68,0ppm (Figura 1). Os espectros de ³¹P RMN do íon *trans*-[Ru^{II}(NO⁺)(NH₃)₄P(OEt)₃]³⁺ em função do tempo demonstraram, por meio do decaimento do pico em 80 ppm e formação do pico em 68 ppm, que complexo original é hidrolisado, dando origem ao íon *trans*-[Ru^{II}(NO⁺)(NH₃)₄P(OEt)₂(O)]²⁺. As constantes de velocidade específicas (k) de ambos os íons são apresentadas na Tabela 1 e demonstram que o complexo com P(OEt)₂(OH) é mais estável que o com P(OEt)₃.

Tabela 1. Constantes de velocidade específicas para os complexos *trans*-[Ru^{II}(NO⁺)(NH₃)₄P(III)]³⁺ com P(III)=P(OEt)₃ e P(OEt)₂(OH)

P(III)	pH	k (s ⁻¹)	t _{1/2}
P(OEt) ₃	3,0	2,90×10 ⁻⁶	2,8 dias
	7,4	-	≥ 50 seg
P(OEt) ₂ (OH)	3,0	8,90×10 ⁻⁷	9,0 dias
	7,4	5,0×10 ⁻⁵	3.8 h

*PF₆⁻ como padrão interno e T=25°C**Conclusões**

O íon complexo *trans*-[Ru^{II}(NO⁺)(NH₃)₄P(OEt)₂(O)]²⁺ é consideravelmente mais estável em meio aquoso do que o *trans*-[Ru^{II}(NO⁺)(NH₃)₄P(OEt)₃]³⁺.

Agradecimentos

FAPESP, Capes e CNPq

¹ Toledo Junior, J. C.; Lima-Neto, B. S.; Franco, D. W.; *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *419*, 249.

² Metzker, G.; Toledo Junior, J. C.; Lima, F. C. A.; Magalhães, A.; Cardoso, D. R.; Franco, D. W. *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *1*, 1.