

Estudo da reatividade dos complexos $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{P-P})_2]^{2+}$, P-P = dppe ou c-dppen, com o nucleófilo azida.

Paulo A. Braga¹(IC)*, Larissa L.G. Sobrinho¹(IC), Alzir A. Batista² (PQ), e Gustavo Von Poelhsitz¹ (PQ)

¹ Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG, Brasil

² Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, Brasil

*pauloadao710@hotmail.com

Palavras Chave: rutênio(II), nitrosilo, RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, bifosfina, azida.

Introdução

O óxido nítrico (NO) é um ligante não inocente que quando coordenado a complexos de Ru(II) forma espécies que tem despertado grande interesse na comunidade científica devido à potencial aplicação farmacológica dos mesmos¹⁻³. Normalmente, nitrosilo complexos de rutênio contém a unidade $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-NO}^+$, sendo susceptíveis de sofrer ataques por nucleófilos¹, tais como; OH^- , RO^- , NH_3 e RS^- . Neste trabalho avaliou-se o caráter positivo do NO nos complexos⁴ $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{P-P})_2]^{2+}$, P-P = dppe, 1,2-bis(difenilfosfina)etano, e c-dppen, *cis*-1,2-bis(difenilfosfina)etileno, utilizando-se como nucleófilo o íon azida (N_3^-). As reações feitas em CH_3CN em quantidades estequiométricas levaram a formação das espécies $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{P-P})_2]^+$ (**1**) – dppe; (**2**) – c-dppen. Utilizando-se acetona como solvente e excesso de azida foram isolados complexos de fórmula geral $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{N}_3)_2(\text{P-P})_2]$ (**3**) – dppe; (**4**) – c-dppen.

Resultados e Discussão

Foram utilizadas técnicas espectroscópicas (IV e RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$), voltametria cíclica e análise elementar para a caracterização dos novos complexos. Os principais dados de caracterização são apresentados abaixo:

(**1**) $\text{C}_{54}\text{H}_{51}\text{ClN}_6\text{P}_5\text{Ru}$. % (Calc/Exp) C=57,9/57,4; H=4,59/4,40; N=1,25/1,72. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: 45,2 ppm (s). $E_{1/2} = +1,27$ V. Rend.: 88%.

(**2**) $\text{C}_{54}\text{H}_{47}\text{ClN}_6\text{P}_5\text{Ru}$. % (Calc/Exp) C=58,1/57,8; H=4,25/4,15; N=1,26/1,48. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: 53,2 ppm (s). $E_{1/2} = +1,35$ V. Rend.: 91%.

(**3**) $\text{C}_{52}\text{H}_{48}\text{N}_6\text{P}_4\text{Ru}$. % (Calc/Exp) C=63,6/63,7; H=4,93/5,10; N=8,56/7,16. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: 49,8 (t) e 42,8 (t) ppm; $^2J_{\text{P-P}} = 18$ Hz. $E_{1/2} = +0,65$ V. Rend.: 82%.

(**4**) $\text{C}_{52}\text{H}_{44}\text{N}_6\text{P}_4\text{Ru}$. % (Calc/Exp) C=63,9/65,7; H=4,54/5,52; N=8,59/6,48. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: 64,0 (t) e 53,5 (t) ppm; $^2J_{\text{P-P}} = 16$ Hz. $E_{1/2} = +0,71$ V. Rend.: 72%.

Na figura 1 apresenta-se a proposta de mecanismo⁵ para o ataque nucleofílico da azida sobre o NO^+ .

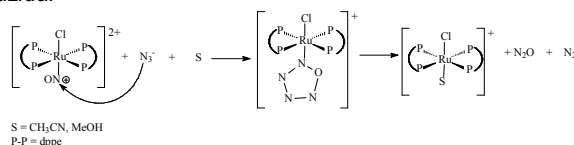


Figura 1. Mecanismo proposto para o ataque da azida sobre o NO^+ .

Os complexos (**1**) e (**2**) apresentaram um sinal singleto no RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ indicando a geometria *trans* dos mesmos (fósforos magneticamente equivalentes). Nos espectros IV de (**1**) e (**2**) observou-se o desaparecimento da banda de forte intensidade próxima de 1860 cm^{-1} típica do νNO^+ e a presença de uma banda de fraca intensidade em 2270 cm^{-1} característica do νCN do CH_3CN coordenado.

Os complexos (**3**) e (**4**) apresentaram sinais tripletos no RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ típicos de complexos contendo duas bifosfinas *cis* posicionadas, indicando a alteração da geometria inicial com as substituições do NO e Cl^- por duas moléculas de N_3^- . A presença do grupo N_3^- coordenado foi confirmada pela banda de forte intensidade na região de 2050 cm^{-1} , típica do $\nu_{\text{as}}\text{N}_3^-$.

Conclusões

A habilidade do NO coordenado nos complexos $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{P-P})_2]^{2+}$ sofrer ataque nucleofílico pela azida indica que o mesmo apresenta considerável caráter NO^+ . Tal reatividade pode ser explorada para a obtenção de uma série de novos derivados com potenciais aplicações biológicas.

Agradecimentos

CNPQ, FAPESP, CAPES

¹ Richter-Addo, G.B.; Legzdins, P. *Metal Nitrosyls*, New York: Oxford University Press, **1992**. 383p.

² Ford, P.C., Laverman, L.E. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 391.

³ Tfouni, E., Doro, F.G., Figueiredo, L.E., Pereira, J.C.M., Metzker, G., Franco, D.W. *Curr. Med. Chem.*, **2010**, 17, 3643.

⁴ Zampieri, R.C.L., Von Poelhsitz, G., Batista, A.A., Castellano, E.E., Ellena, J., Nascimento, O.R. *J. Inorg. Biochem.* **2002**, 92, 82.

⁵ Adeyemi, S.A.; Miller, F.J.; Meyer, T.J. *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 994.