

Estudo da coordenação dos ligantes 3-bromo-2-hidróxi-1,4-naftoquinona e TPA com cobalto(III)

Renata de Uzêda Vital (IC)^{1*}, Jackson A. L. C. Resende (PQ)¹, Mauricio Lanznaster (PQ)¹
(renata_uzeda@globocom)

¹ Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Al. Barros Terra S/N, CEP 24020-150, Centro, Niterói, RJ.

Palavras Chave: cobalto, lausona, TPA, câncer, PDAH's

Introdução

Atualmente, o câncer é a segunda maior causa de morte no mundo. Os dois principais tratamentos vigentes para o câncer - a quimioterapia e radioterapia - não tem se mostrado totalmente eficientes, devido à existência de regiões em hipóxia nos tumores. No entanto essas diferenças fisiológicas dos tumores podem ser usadas como alvos para o desenvolvimento de fármacos que atuem seletivamente nas células tumorais, deixando o tecido saudável intacto. Nesse sentido, complexos de metais de transição que apresentam um estado de oxidação inerte e outro lábil estão sendo estudados como protótipos de Pró-Drogas Ativadas por Hipóxia (PDAHs).^{1,2} Neste trabalho são apresentadas a síntese e a caracterização de um novo complexo de cobalto(III) com a 3-bromo-2-hidróxi-1,4-naftoquinona (lauBr) e tris-(piridin-2-ilmetil)amina (TPA).

Resultados e Discussão

O complexo $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CH}_3\text{O-lauBr})(\text{TPA})]\text{BF}_4$ (**1**) foi sintetizado a partir da reação entre $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, lauBr³, TPA⁴ e trietilamina em metanol.

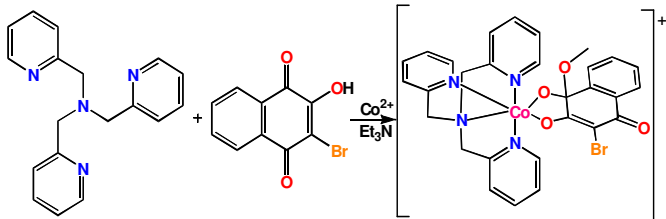


Figura 1. Síntese do complexo **1**.

Após a evaporação lenta do solvente da solução da reacional, monocristais adequados para difração de raios X foram obtidos. A estrutura cristalográfica mostra a metoxilação do ligante lauBr no átomo de carbono da posição 1 do anel naftoquinônico (Figura 2). Dados cristalográficos indicam que **1** se apresenta como um octaedro distorcido e as distâncias de ligação do íon metálico central aos átomos vizinhos sugerem que o átomo de cobalto está no estado de oxidação +3.

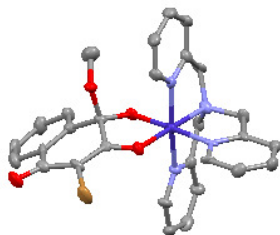


Figura 2. ORTEP (50% probabilidade) do cátion $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{O-lauBr})(\text{TPA})]^+$.

35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Como o cátion complexo tem carga +1, o ligante $\text{CH}_3\text{O-lauBr}$ tem carga -2, uma proveniente da hidroxila desprotonada e outra devido a sua provável forma radical semiquinona.

No espectro UV-vis de **1** são observadas duas bandas em 330 e 470 nm, que foram atribuídas à transições internas $\pi-\pi^*$ e $n-\pi^*$ do ligante $\text{CH}_3\text{O-lauBr}$.

O voltamograma cíclico (CV) de **1** (Figura 3) mostra três processos com $E_{1/2} = -0,30 \text{ V}$, $-0,68 \text{ V}$ e $-1,24 \text{ V}$ vs Fc/Fc^+ . O primeiro é atribuído ao par redox $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$. Os outros dois processos são atribuídos a redução sucessiva do ligante $\text{CH}_3\text{O-lauBr}$ (Q) à semiquinonato (SQ) e catecolato (C).⁵

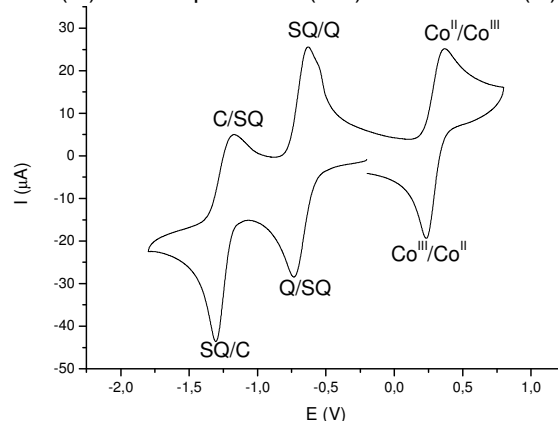


Figura 3. CV de **1** em MeCN/TBAClO₄ a 0,1 V/s (trab.=C, ref.=Ag/AgCl, aux.=Pt, ref.interna=Fc/Fc⁺).

Conclusões

Este trabalho descreve a síntese de um novo complexo de cobalto(III) com os ligantes TPA e $\text{CH}_3\text{O-lauBr}$, que foi caracterizado por voltametria cíclica, espectroscopia eletrônica e cristalografia de raios X. De forma inesperada, a estrutura de raios X mostrou a incorporação de um grupamento metóxi à estrutura do ligante lauBr. Além disso, fornece evidências de que o ligante $\text{CH}_3\text{O-lauBr}$ se encontra sob a forma de radical semiquinona.

Agradecimentos

Ao CNPq, a FAPERJ e a FINEP pelo financiamento.

¹ Bustamante, F. L. S.; Souza, E. T.; Lanznaster, M.; Scarpellini, M. *Rev. Virtual Quim.* **2009** 1(2), 138..

² Alves, R. J.; Oliveira, R. B.; *Quim. Nova* **2002**, 25 (6), 976.

³ Tandon, V.K., et al., *Bioorg. Med.Chem. Letters*, 15, **2005**, 5324.

⁴ Gafford, B. G.; Holwerda, R. A. *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 60.

⁵ Valle-Bourrouet, et. al, C. *Electrochimica Acta* **2010**, 55, 9042.