

Estudo de complexos trinucleares de rutênio como potenciais liberadores de óxido nítrico

Natacha Cacita (PG)^{*1}, Deisy Bortolucci (IC)², Sofia Nikolaou (PQ)²

*e-mail: natacacita@usp.br

¹ Departamento de Química – Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto – Av. Bandeirantes, 3900, CEP 14040-901 – Monte Alegre – Ribeirão Preto – SP.

² Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto – USP – Av. do Café s/ n° - CEP: 14040-903 – Monte Alegre – Ribeirão Preto – SP.

Palavras Chave: Cluster trinuclear de rutênio, espectroscopia, eletroquímica

Introdução

Além das interessantes propriedades redox, eletrocromáticas e catalíticas, os clusters contendo ligantes lábeis e/ou em ponte podem atuar como unidades de montagem (“building blocks”) de estruturas supramoleculares¹. A variedade de estados de oxidação leva a uma extensa química de valência mista. Devido a mudanças sistemáticas nas propriedades eletrônicas para os vários estados de oxidação sucessivos, os clusters triangulares de acetato de rutênio fornecem espécies bastante singulares para interagir com NO. Neste sistema, a forte interação entre elétrons desemparelhados do NO e da unidade $(\text{Ru}^{\text{III,III,III}})_3\text{O}$ é responsável pelo seu pronunciado caráter NO^0 , como evidenciado por espectros vibracionais e estudos de espectroeletroquímica.² Neste trabalho apresentamos a síntese e caracterização de dois novos clusters trinucleares de rutênio, $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(3\text{-pic})_2(\text{NO})]^+$ e $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-acpy})_2(\text{NO})]^+$ (3-pic = 3-metilpiridina e 4-acpy = 4-acetilpiridina) visando sua potencial aplicação em terapia fotodinâmica como espécies liberadoras de óxido nítrico.

Resultados e Discussão

Síntese: ambos os clusters $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(3\text{-pic})_2(\text{NO})]^+$ e $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-acpy})_2(\text{NO})]^+$ foram obtidos pelo borbulhamento de óxido nítrico em uma solução dos respectivos precursores (estes foram obtidos por rotas diferentes para efeito de comparação), $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ e $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-acpy})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ por uma hora, em diclorometano. Os complexos foram precipitados com éter de petróleo, e secos sob vácuo. No caso do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(3\text{-pic})_2(\text{NO})]^+$ o rendimento foi de 90%.

Caracterização: A figura 1 mostra o espectro de ^1H -RMN do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(3\text{-pic})_2(\text{NO})]^+$. Embora o cluster com NO seja paramagnético, o efeito da coordenação do ligante NO aumenta a densidade eletrônica do centro $[\text{Ru}_3\text{O}]$, diminuindo o efeito paramagnético, como é possível observar pela figura 1. O cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(3\text{-pic})_2(\text{NO})]^+$ apresentou máximos de absorção em 720, 542, 456 e 372 nm, com coeficientes de absortividade molar

de 597, 1395, 1611 e 2058 $\text{mol}^{-1}\text{L}^{-1}\text{cm}^{-1}$ respectivamente.

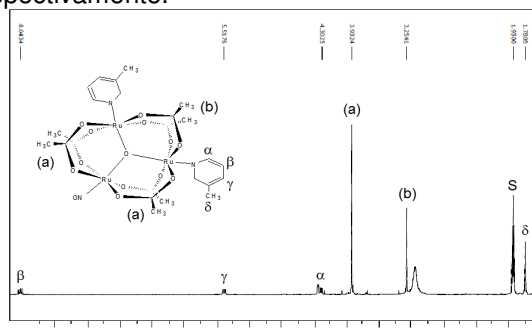


Figura 1: ^1H -RMN do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(3\text{-pic})_2(\text{NO})]^+$ (1.10^{-2} mol/L em acetonitrila- d_3).

Também apresentou 3 processos quase-reversíveis em -0,77, -0,061 e +1,38V atribuídos tentativamente a $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{IV}}$ característicos de cluster³, (1.10^{-3} mol/L, 0,1M TBAH, Ag/Ag^+), porém a onda em -0,061V pode envolver o processo NO^+/NO^0 . A técnica de espectroscopia vibracional é muito importante na caracterização dos nitrosilos, pois o ligante NO apresenta uma banda forte de estiramento característica. No caso dos clusters $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(3\text{-pic})_2(\text{NO})]^+$ e $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-acpy})_2(\text{NO})]^+$ observou-se o estiramento do NO em 1883 cm^{-1} e 1872 cm^{-1} respectivamente.

Conclusões

Até o presente momento os dados obtidos para o cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(3\text{-pic})_2(\text{NO})]^+$ confirmam sua estrutura. No caso de L = acpy a caracterização esta sendo concluída, porém o dado de IR mostra que sua obtenção foi bem sucedida. Nas próximas etapas do trabalho serão investigadas a liberação fotoinduzida do NO bem como sua interação com biomoléculas tais como albumina e DNA.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, CNPq e FAPESP.

¹ Alexiou, A. D. P.; Dovidauskas, S.; Toma, H. E.; Química Nova, 2000, 23. ² Toma, H. E.; Alexiou, A.D. P.; Formiga, A. L. B.; Nakamura, M.; Dovidauskas, S.; Eberlin, M. N.; Tomazela, D. M.; Inorg. Chim. Acta, 2005, 2891. ³Toma, H. E.; Alexiou, A. D. P.; Dovidauskas, S.; Eur. J. Inorg. Chem., 2002, 3010.