

## Síntese e Caracterização de Nitrosilo Complexos de Rutênio com Ligantes Di-hidroxibenzoicos.

Kleber Queiroz Ferreira<sup>1</sup>(PQ), Ernani Lacerda de Oliveira Neto<sup>1\*</sup>(PG), Carol Santos Bonfim<sup>1</sup>(IC), José Roque Mota Carvalho<sup>1</sup>(PQ), Aline Nunes Chiba (PQ)<sup>2</sup>, Elia Tfouni<sup>2</sup>(PQ). \*ernanilacerda@gmail.com

<sup>1</sup>Instituto de Química – UFBA, <sup>2</sup>Departamento de Química – FFCLRP – USP.

Palavras Chave: Nitrosilo, óxido nítrico, complexos de rutênio, ácido di-hidroxibenzoico

### Introdução

O óxido nítrico (NO) possui um grande número de funções fisiológicas, como, por exemplo, ação antioxidante<sup>1,2</sup>. Os ácidos di-hidroxibenzoicos (DHBA), envolvidos no metabolismo da glicose, além de possuírem uma multiplicidade redox também têm capacidade antioxidante, que muito interessam à química bioinorgânica<sup>3</sup>. Os nitrosilos complexos de rutênio têm sido bastante estudados por sua capacidade de atuarem como potenciais liberadores de NO. Visando potencializar as propriedades do NO e dos DHBA, este trabalho apresenta a síntese e caracterização dos complexos [TBA][RuCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(NO)(L)<sub>2</sub>] (TBA = tetrabutilamônio, L = 2,4-DHBA ou 2,5-DHBA).

### Resultados e Discussão

Os complexos [TBA][RuCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(NO)(L)<sub>2</sub>], foram sintetizados usando [Ru(NO)Cl(dmsO)<sub>4</sub>] ou [RuCl<sub>3</sub>(NO)(H<sub>2</sub>O)] como precursores dissolvidos em etanol e o sistema reacional foi mantido sob refluxo e agitação. Então, adicionou-se o respectivo ligante 2,4-DHBA ou 2,5-DHBA e em seguida TBA(PF<sub>6</sub>). A pureza dos complexos antes e após recristalização foi avaliada através de CLAE (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência) e os sólidos foram caracterizados por técnicas espectroscópicas e eletroquímicas.

Os dados dos principais estiramentos no espectro vibracional destes complexos com as respectivas atribuições estão apresentados na tabela 1. As atribuições das bandas nos espectros eletrônicos dos complexos [TBA][RuCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(NO)(L)<sub>2</sub>] foram feitas com base em complexos análogos. Os espectros eletrônicos mostraram as bandas características dos ligantes ( $\pi \rightarrow \pi^*$  na região de 240–260 nm). Para o complexo com ligante 2,4-DHBA há um ombro próximo a 298 nm que pode ser atribuído a uma transferência de carga ligante-metal  $\pi^*(Cl) \rightarrow d_{\pi}(Ru)$ . Além disso, observou-se que no espectro do complexo com ligante 2,5-DHBA há uma banda em 340 nm associada a uma transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  com contribuição de transições de carga metal ligante ( $d_{\pi}(Ru) \rightarrow \pi^*(NO)$ ) e de campo ligante.

**Tabela 1.** Atribuições das principais bandas de absorção na região do infravermelho dos complexos [TBA][RuCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(NO)(L)<sub>2</sub>].

Atribuição	L = 2,4-DHBA	L = 2,5-DHBA
$\nu CH_3$	2966cm <sup>-1</sup>	2964cm <sup>-1</sup>
$\nu NO^+$	1891cm <sup>-1</sup>	1863cm <sup>-1</sup>
$\nu C=O$	1654cm <sup>-1</sup>	1663cm <sup>-1</sup>

A voltametria de pulso diferencial na região de -1000 a 1200 mV mostrou processos redox relacionados aos respectivos ligantes coordenados e ainda um pico catódico que pode ser atribuído à redução NO<sup>+0</sup> (E = -528 mV para L = 2,4-DHBA e E = -508 mV vs Ag/AgCl para L = 2,5-DHBA).

Espectros de RMN <sup>1</sup>H dos compostos foram obtidos e mostram sinais na região de 0,9–4 ppm, cujas multiplicidades e integrações estão associadas ao TBA, e também sinais na região de 6–8 ppm associados aos hidrogênios dos ligantes aromáticos. Os dados de RMN estão consistentes com as formulações propostas, onde os ligantes 2,4-DHBA ou 2,5-DHBA estão coordenados ao Ru através do grupo carboxílico.

### Conclusões

Os dados espectroscópicos e eletroquímicos evidenciaram a presença do ligante nitrosilo coordenado com formação de espécie diamagnética contendo o fragmento {RuNO}<sup>6</sup>. Os VPD dos ligantes coordenados mostram os mesmos processos redox presentes nos ligantes livres atribuídos à quinona coordenada. Experimentos envolvendo a liberação de NO estão em andamento, os quais podem indicar que os complexos sintetizados são potenciais liberadores de NO. Estes estudos, associados aos já relatados, abrem caminho para futuros experimentos focados na fotoquímica e farmacoquímica desses compostos.

### Agradecimentos

CAPES, CNPq e FAPESP.

<sup>1</sup> Ignarro, L. J. *Nitric Oxide: Biology and Pathobiology*. 2000, Academic Press.

<sup>2</sup> Tfouni, E.; Truzzi, D. R.; Alvares, A.; Gomes, A. J.; Figueiredo, L. E.; Franco, D. W. *Nitric Oxide*. 2012, 26, 38-53.

<sup>3</sup> Sroka, Z.; Cisowski, W. *Food and Chemical Toxicology*. 2002, 41, 753-758.