

Síntese, Caracterização e Reatividade de uma tetraamina de rutênio(III) contendo o íon CF_3SO_3^- .

Maykon Lima Souza¹(PG)* e Douglas Wagner Franco¹(PQ)

*maykon@iqsc.usp.br

¹ Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.

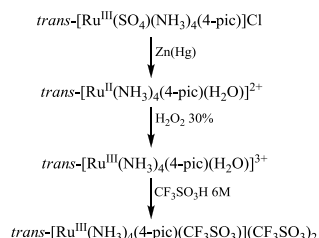
Palavras Chave: Rutênio, ácido trifluorometanosulfônico, redutores biológicos

Introdução

O desenvolvimento e a aplicação de complexos de Ru(II) e Ru(III) com propósitos medicinais tem se mostrado promissor nos últimos anos.¹ Bons resultados foram observados em estudos com complexos de rutênio(II) contra os parasitas *T. cruzi* e *L. major*.² Mais especificamente, a série $\text{trans}[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NO}^+)(\text{NH}_3)_4(\text{L})]^{3+}$, onde L = py, pz, ImN, 4-pic, $\text{P}(\text{OEt})_3$, vem sendo extensamente estudada nos últimos anos.² Como o óxido nítrico é reconhecidamente um agente antiparasitário, a atuação destes complexos tem sido associada à capacidade de liberar NO^0 após a redução do ligante NO^+ . Da mesma forma que complexos de rutênio(III), estes compostos tem como fator essencial para sua atuação, a ativação por redução. Redutores como glutatona, cisteína e ácido ascórbico, são fundamentais neste aspecto e o estudo da interação com esses complexos e seus correspondentes aquocomplexos é de grande relevância para a compreensão do mecanismo de ativação destes compostos *in vivo*.^{1,3}

Resultados e Discussão

O complexo $\text{trans}[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(4\text{-pic})(\text{CF}_3\text{SO}_3)](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ foi sintetizado segundo a sequência abaixo:



O produto obtido foi reduzido com Zn(Hg) e caracterizado em solução aquosa por ¹H RMN e UVI-vis. O espectro RMN é composto basicamente dos sinais dos prótons do ligante 4-picolina coordenado, $\delta = 8,1$ e $7,0$ ppm (dobletos), $\delta = 2,3$ ppm (singleto), e o UV-vis de uma banda de transferência de carga em 394nm, referente ao íon

$t\text{-}[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(4\text{-pic})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$. Um par redox com $E_{1/2} = 51\text{mV}$ foi observado no ciclo voltamograma (NaOH/HTFA 0,1M pH 2), coerente com a presença do aquocomplexo. Em acetonitrila este par redox não se apresenta inicialmente, mas somente após a primeira varredura. É provável que a espécie inicialmente em solução apresente o íon CF_3SO_3^- na esfera de coordenação e que após a redução o mesmo sofra aquação. Estes dados comprovam a baixa afinidade do íon CF_3SO_3^- pelo centro metálico de Ru(II) em solução. Considerando o complexo $t\text{-}[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(4\text{-pic})(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ em solução aquosa. Observou-se que o mesmo é reduzido rapidamente quando na presença de cisteína, $k_{\text{obs}} = 0,0071\text{s}^{-1}$, **Figura 1**, muito provavelmente por um mecanismo de esfera externa. Dados semelhantes foram obtidos para a glutatona.

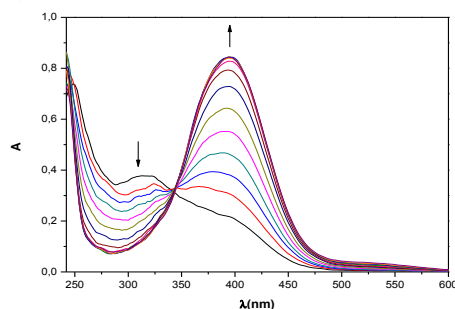
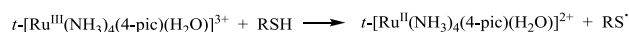


Figura 1. Espectros eletrônicos da reação entre o complexo $t\text{-}[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(4\text{-pic})(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ e cisteína. $[\text{Ru}] = 1,5 \times 10^{-4} \text{mol L}^{-1}$, $[\text{cis}] = 3,0 \times 10^{-3} \text{mol L}^{-1}$, pH 7, $\mu = 0,2 \text{mol L}^{-1}$. $t_{\text{inicial}} = 30\text{s}$, $t_{\text{final}} = 390\text{s}$.

Conclusões

O complexo $\text{trans}[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(4\text{-pic})(\text{CF}_3\text{SO}_3)](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ sintetizado, foi reduzido a seu correspondente aquocomplexo rutênio(II) na presença de cisteína e glutatona.

Agradecimentos

CAPES, CNPq e FAPESP

¹ van Rijt, S.H.; Sadler, P.J.; Drug discovery today. 2009, 14, 1089.

² Tfouni, E.; Doro, F.G.; Franco, D.W. Current Medicinal Chemistry. 2010, 17, 3643.

³ Wang, F.; Sadler, P.J.; Inorganic Chemistry, 2002, 41, 4509.