

Estudo Espectroscópico de Clusters Trinucleares de Acetato de Rutênio $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{dmpz})_2(\text{L})]^n$ (dmpz= dimetilpirazina; L= CO e n=0; L=NO e n=1)

Mariete B. Moreira (PG)^{*1}, Sofia Nikolaou (PQ)²

* e-mail: mariete@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: Complexos Trinucleares, Rutênio, Óxido Nítrico, Monóxido de carbono.

Introdução

Diversos estudos têm destacado a importância das moléculas endógenas de óxido nítrico (NO) e monóxido de carbono (CO) em vários processos biorreguladores no organismo^{1,2}. O estudo da rica química dos clusters trinucleares de acetato de rutênio é fortemente motivado pelas suas interessantes propriedades eletroquímicas e fotoquímicas³. Tais características instigam a aplicação destes compostos como potenciais agentes liberadores de NO e CO *in vivo*. Neste trabalho foram estudadas as características espectroscópicas de dois novos complexos trinucleares de rutênio contendo NO e CO como ligantes, sintetizados de acordo com a literatura^{3,4}.

Resultados e Discussão

Os ligantes π -receptores NO e CO, quando coordenados a um centro metálico, estabilizam a ligação por meio de retrodoação. Contudo, apesar de algumas semelhanças, foi observado que, os compostos formados possuem comportamentos distintos. O complexo 1 $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$, apresenta estado de oxidação neutro, pois o ligante CO tem alta afinidade pelo centro metálico $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{II}}\text{-CO}$. O espectro eletrônico deste complexo (Figura 1) apresenta três bandas: intra-cluster (IC) em 590 nm ($\epsilon=3062 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) e duas bandas de transferência de carga cluster ligante (TCCL) em 286 nm ($\epsilon=11673 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) e 384 nm ($\epsilon=5305 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Comparando com o espectro eletrônico do cluster reduzido $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CH}_3\text{OH})(\text{dmpz})_2]$, (Figura 1) observam-se deslocamentos hipsocrômicos. O composto 2, $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{NO})(\text{dmpz})_2]^+$ apresenta estado de oxidação formal 1+. Ocorre forte interação eletrônica entre o elétron desemparelhado da unidade Ru_3O e elétron desemparelhado do NO, fato que pode ser observado em espectros de RMN, já que após a coordenação do NO o composto passa a apresentar caráter diamagnético⁴. Observa-se por meio da comparação do espectro eletrônico deste composto (Figura 1) com espectros

eletrônicos de clusters de estado de oxidação formal reduzido, e oxidado $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CH}_3\text{OH})(\text{dmpz})_2]^+$ um comportamento intermediário entre estes estados, as bandas de TCCL são observadas em 551 nm ($\epsilon=932 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), 449 nm ($\epsilon=1359 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), 277 nm ($\epsilon=13123 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) e IC em 734 nm ($\epsilon=592 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). A banda IC não apresenta um deslocamento batocrômico significativo em relação à espécie oxidada, enquanto as TCCL são observadas na região do visível, característica de espécies reduzidas. A correlação entre o valor de pKa dos demais ligantes e o $\nu(\text{CO})$ no IR (Figura 1) reflete o enfraquecimento da ligação C-O em função do fortalecimento da retrodoação com o íon Ru.

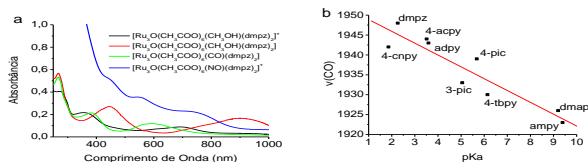


Figura 1. (a) Espectros eletrônicos dos compostos em acetoneitrila. e (b) correlação entre pKa ligantes dos terminais e $\nu(\text{CO})$.

Conclusões

A retrodoação envolvida na ligação Ru-CO causou deslocamento hipsocrômico na banda IC do composto 1. Esta forte interação foi evidenciada também por meio da correlação linear entre o valor de pKa dos demais ligantes e o $\nu(\text{CO})$ no IR, a qual não foi encontrada para o complexo 2. Este exibiu características intermediárias das espécies oxidada e reduzida, que podem ser atribuídas ao emparelhamento dos elétrons desemparelhados provenientes da unidade Ru_3O e do NO.

Agradecimentos

A FAPESP, CNPq e CAPES.

¹ B. Machura, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 2278²R. Foresti, M.G. Bani-Hani, R. Motterlini, *Intensive. Care. Med.* **2008**, 34, 651.³ H. E. Toma, K. Araki, A. D. P. Alexiou, S. Nikolaou, S. Dovidauskas, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 219-221,188.⁴ H. E. Toma, A. D. P. Alexiou, S. Dovidauskas, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 3010.