



PROPRIEDADE ELETROQUÍMICA E ESPECTROSCÓPICA DE NITROSILO COMPLEXO DE RUTENIO COM BASE DE SCHIFF

Bento Moreira Neto (PIBIC/CNPq/Uem), Vagner Roberto de Souza (Orientador), e-mail: vrsouza2@uem.br

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Exatas/Maringá, PR.

Área: Ciências Exatas e da Terra - Química

Palavras-chave: óxido nítrico, composto de coordenação, caracterização

Resumo:

O complexo $[Ru(L)Cl(NO)]Cl_2$, (L = N,N-bis(7-metil-2-piridilmetileno)-1,3-diminopropano) foi sintetizado e caracterizado por técnicas espectroscópicas e voltametria cíclica. De acordo com a análise dos espectros de RMN- 1H , a base de Schiff coordenou-se ao íon Ru(II) de forma tetradentada. O estiramento assimétrico do ligante NO foi observado em 1919 cm^{-1} , mostrando que o óxido nítrico está coordenado axialmente ao rutênio de forma linear. O complexo apresentou uma grande covalência na interação do centro metálico com a base de Schiff corroborada pelo elevado valor do processo redox $Ru^{II}-Ru^{III}$ ($E_{1/2} = 1,45\text{ V}$) e deslocalização de carga sobre o sistema $d\pi(Ru) - NO$ que resultou na redução $Ru-NO^{+/0}$ em $-0,20\text{ V}$.

Introdução

As diversas ações biológicas do óxido nítrico têm motivado o desenvolvimento de novos derivados metálicos que possam atuar como agentes liberadores ou sequestradores de NO *in vivo* (Ford, 2013, p.56). A síntese de um complexo com potencial ação farmacológica é apenas a primeira etapa de um longo processo laboratorial. Nos ensaios pré-clínicos é necessário descobrir como direcionar o complexo para um local específico do organismo e como as barreiras naturais do organismo podem interagir com o complexo. Por isso, na fase inicial de elaboração de um agente terapêutico é importante estudar as propriedades eletroquímicas e espectroscópicas desse derivado, visto que tais parâmetros são frequentemente utilizados para acompanhar a interação de complexos metálicos com biomoléculas (Hunt, 2015, p. 2117). Dentro dessa classe de compostos, os derivados de rutênio têm desempenhado um papel especial como potenciais agentes terapêuticos para processos antimetabólicos,



devido à sua estabilidade, ao potencial de redução, substituição de ligante, processos de transferência de elétrons e propriedades citotóxicas (Ignarro, 2000). Nesse contexto, realizamos a síntese e caracterização do complexo $[\text{Ru}(\text{L})\text{Cl}(\text{NO})]\text{Cl}_2$, (L = N,N-bis(7-metil-2-piridilmetileno)-1,3-diminopropano), Figura 1.

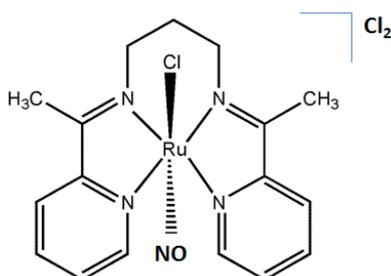


Figura 1 - Representação do complexo de rutênio

Materiais e métodos

Síntese do nitrosilo complexo de rutênio: em 30 mL de etanol foram dissolvidos 0,5 g de $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e 2 g de NaNO_2 . Após foi adicionado lentamente quantidade estequiométrica de solução contendo a base de Schiff (gerada *in situ* pela adição de 0,5 ml de 2-acetilpiridina e 0,2 ml de 1,3-diaminopropano). Após duas horas de refluxo, a solução foi resfriada e foram adicionados 5 mL de solução de HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. A solução ficou sob agitação a temperatura ambiente por 30 minutos. Após esse período, a solução foi deixada em geladeira por 24h, o que levou a formação de sólido amarelo, que foi filtrado a vácuo, lavado com água gelada e deixado em dessecador por 24h para secar. O rendimento da reação foi de 40 %.

Caracterização do complexo: espectro de RMN foi obtido no espectrômetro Varian, modelo Mercury Plus, operando a 300 MHz. Espectro na região do infravermelho foi obtido no espectrômetro FTIR BOMEM Hartmann & Braun modelo MB 100 na região de 400 a 4000 cm^{-1} utilizando pastilha de KBr. Os voltamogramas foram obtidos em um potenciostato/galvanostato Autolab Eco Chime, modelo PGSTAT 30. A célula eletroquímica utilizada foi constituída de uma cela de vidro em cuja tampa foram fixados um capilar para a entrada de gás nitrogênio, o eletrodo de referência Ag/Ag^+ em AgNO_3 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) e perclorato de lítio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$; eletrodo de trabalho: platina; eletrodo auxiliar (fio de platina)

Resultados e Discussão



O espectro de RMN ^1H apresentou na região de campo baixo os sinais dos prótons H-6 ($\delta = 9,5$ ppm), H-3 ($\delta = 7,8$ ppm), H-4 ($\delta = 7,7$ ppm) e H-5 ($\delta = 7,5$ ppm) referentes a piridina da base de Schiff. Os prótons do fragmento propanil foram associados aos sinais de ressonância com valores de deslocamento químico iguais a 4,4 ppm (quatro prótons referentes aos dois grupo CH_2 vicinais à ligação $\text{C}=\text{N}_{\text{imina}}$, H- α) e 2,7 ppm (dois prótons referentes ao H- β). A formação da ligação $\text{Ru}-\text{N}=\text{C}_{\text{imina}}$ diminui a densidade eletrônica desses prótons desprotegendo-os e deslocando o sinal para campo mais baixo em relação ao ligante livre. Verificou-se, um singlete em $\delta = 2,8$ ppm que foi atribuído aos prótons dos grupos CH_3 .

A presença do ligante nitrosil (NO) na esfera de coordenação do centro metálico foi confirmada pela análise do espectro de FTIR do complexo. No espectro vibracional do composto, verificou-se uma banda de intensidade média em 1919 cm^{-1} atribuída ao estiramento assimétrico do ligante NO, que está coordenado axialmente ao rutênio de forma linear e no estado de oxidação NO^+ .

No voltamograma cíclico do complexo, Figura 2, verificou-se um par de ondas reversível e monoelétrônico com $E_{1/2} = 1,45$ V atribuído ao processo redox $\text{Ru}^{\text{II}}-\text{Ru}^{\text{III}}$. Verificou-se também outro par de ondas com $E_{1/2} = -0,20$ V que foi atribuído ao par $\text{Ru}^{\text{II}}-\text{NO}^+ / \text{Ru}^{\text{II}}-\text{NO}^0$. A redução do grupo nitrosil ($\text{NO}^+ + e \rightarrow \text{NO}^0$) não induziu a labilização do cloreto coordenado na posição trans, bem como não favoreceu a saída do ligante NO evidenciando, assim, a estabilidade da espécie reduzida – $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L})\text{Cl}(\text{NO}^0)]^+$. É importante destacar que este potencial ($E_{1/2} = -0,20$ V) é biologicamente acessível, visto que está no intervalo dos redutores biológicos. A acessibilidade do potencial redox do ligante NO nos permite especular que esse complexo de rutênio pode ser útil em quimioterapia liberando o óxido nítrico no organismo humano através de processos químicos. Sabe-se que o NO produzido no organismo humano pela oxidação do nitrogênio terminal do aminoácido L-arginina é utilizado como um sinal intracelular para ativar os macrófagos (células de defesa) ao estado bactericida/tumoricida, isto é, para atacar microorganismo invasores e células cancerosas (Ignarro, 2000).

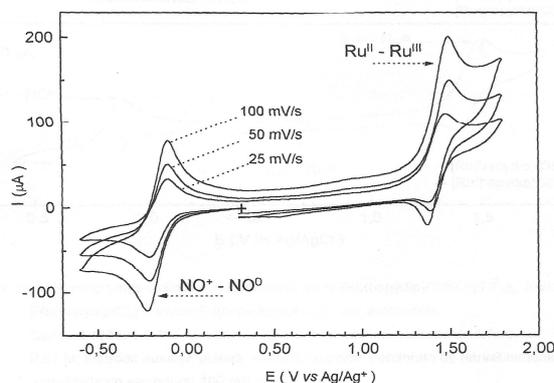


Figura 2 – Voltamogramas cíclicos do nitrosilo complexo de rutênio

Conclusões

De acordo com a análise dos espectros de RMN, a base de Schiff coordena-se ao íon Ru(II) através de seus quatro átomos de nitrogênio. Essas ligações perfazem as interações do plano equatorial do complexo. As posições axiais do metal foram ocupadas por um ligante cloreto e uma molécula de NO. O complexo apresentou uma grande covalência na interação do centro metálico com a base de Schiff corroborada pelo valor do processo redox $Ru^{II}-Ru^{III}$ e deslocalização de carga sobre o sistema $d\pi(Ru) - NO$.

Agradecimentos

PIBIC / CNPQ / Fundação Araucária / UEM

Referências

Ford, P. C. Photochemical delivery of nitric oxide. **Nitric Oxide**, Cambridge, v. 34, n. 1, p. 56-64, 2013.

Hunt, A. P. Heme-Nitrosyls: Electronic Structure Implications for Function in Biology. **Acc. Chem. Res.**, Utah, v. 48, n. 7, p. 2117-2125, 2015.

Ignarro, L. J. **Nitric oxide: biology and pathobiology**. 2 ed. London: Academic Press, 2000.