XXXII Encontro Anual de Iniciação Científica
IX Encontro Anual de Iniciação Científica Jr.
EAIC 2023

SÍNTESE DE LIGANTE FOSFINA E SUA COORDENAÇÃO AO FRAGMENTO RUTÊNIO-ARENO PARA AVALIAÇÃO NO MEIO BIOLÓGICO

Bruna Francieli Mika (PIBIC/FA), Priscila Buhrer Rutka, Flávia Marszaukowski, Karen Wohnrath,

karen.woh@gmail.com

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Química/GDEM.

Química, Química Inorgânica, Campos de Coordenação, Compostos Organometálicos.

Palavras-Chave: *Bifosfina oxidada, complexos organometálico, espectroscopia, metalofármacos.*

Resumo

Neste trabalho um complexo inédito de Ru(II)-areno foi sintetizado a partir da clivagem das pontes de cloro do dímero precursor binuclear de rutênio com uma bifosfina oxidada, já reportada na literatura. O complexo foi caracterizado por técnicas espectroscópicas, físico-química e eletroquímica, onde foi possível comprovar a sua obtenção. A partir da análise de difração de raios X, a estrutura cristalográfica inédita do complexo foi evidenciada.

Introdução

Atualmente o aumento da resistência bacteriana aos antibióticos gera uma necessidade de novos fármacos com atividades antibacterianas. Neste sentido, os metais de transição, com a sua tendência inigualada de formar complexos de coordenação, têm sido cada vez mais estudados na busca por novos metalofármacos mais seletivos e eficazes.[1] O átomo de rutênio, tem a capacidade de formar complexos com diversos grupos de ligantes. O ligante areno fornece ao centro metálico uma forte estabilidade redox, garantindo que o rutênio permaneça no seu estado de oxidação +2 em meio biológico.[2] Outra classe de ligante é a bifosfina, que por ser de campo forte favorece a formação de complexos estáveis. Dentre desses tem-se os complexos formados com óxidos de fosfina[3] onde possivelmente as fosfinas se encontraram oxidadas. Esses complexos fazem parte de uma área importante na avaliação da atividade citotóxica. Desta forma, a síntese dessa classe de complexos é de interesse da comunidade científica.

Materiais e Métodos

As sínteses do ligante $P(Ph_2P(O)Ph_2$ e do complexo $[Ru(\eta^6$-*p*-cimeno)$P(Ph_2P(O)Ph_2)Cl]$ foram realizadas em atmosfera inerte pela técnica de Schlenk. O complexo foi obtido em 3h, sendo 2h em temperatura ambiente e 1h em refluxo. A caracterização espectroscópica foi realizada por: RMN ^1H e ^{31}P, FTIR, UV-Vis e Raio X e a análises físico-químicas, tais como ponto de fusão e condutividade molar. O estudo eletroquímico foi realizado por voltametria cíclica.

Resultados e Discussão

A coordenação do ligante $P(Ph_2P(O)Ph_2$ ao centro metálico de rutênio foi confirmada pelo deslocamento do sinal dos fósforos do ligante livre para regiões mais blindadas no complexo $[Ru(\eta^6$-*p*-cimeno) $P(Ph_2P(O)Ph_2)Cl]$, onde o valor de deslocamento foi 68,84 ppm para a fosfina oxidada e 18,71 ppm para a fosfina que está ligada ao metal. Na estrutura cristalográfica do complexo foi observado uma molécula de diclorometano em sua rede cristalina, proveniente da recristalização. As distâncias de ligações Ru-P e P-O de 2,384(6) e 1,493(18) Å, respectivamente, estão próximas a de complexos análogos. Os valores de condutividade indicaram que o complexo não se comportou como eletrólito em acetonitrila, confirmando sua neutralidade. No voltamograma cíclico obtido para o complexo (Figura 1) foi observado, em região anódica, um processo *quasi*-reversível (**I**) centrado no par redox Ru(II)/Ru(III) com E_{pa}= 1,2 e E_{pc}= 1,07 V. A região anódica apresentou um processo irreversível referente à redução do par Ru(II)/Ru(III) com E_{pc}= -1,45 V.

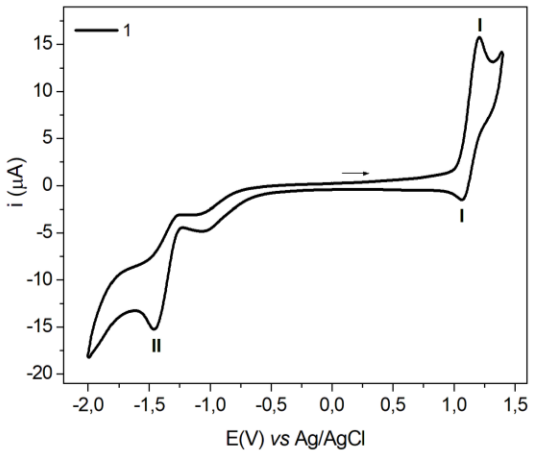


Figura 1. Voltamograma cíclico para o complexo $[Ru(\eta^6$-*p*-cimeno)$P(Ph_2P(O)Ph_2)Cl]$ a $2{,}0.10^{-3}$ mol L^{-1} em PTBA 0,1 mol L^{-1} em diclorometano *vs* Ag/AgCl a 100 mV s^{-1}.

Conclusões

Foi obtido um complexo inédito de Ru(II)-areno com bom rendimento e elevada pureza, confirmado pela técnica de RMN. O complexo apresentou geometria *pseudo-octaédrica*. O estudo eletroquímico indicou uma ampla janela de potencial, superior a janela de potencial fisiológico, importante para os futuros testes biológicos.

Agradecimentos

A Fundação Araucária pela bolsa, ao C-LABMU, ao Prof René Boeré (University of Lethbridge), INEO-INCT e ao grupo de pesquisa GDEM-DEQUIM.

[1] ODULARU, A. T; et. al. **Developments in Platinum-Group Metals as Dual Antibacterial and Anticancer Agents**. Journal of Chemistry, v. 2019, p. 1-13, 2019.
[2] MOON, S.; et al **Organoruthenium and Osmium Anticancer Complexes Bearing a Maleimide Functional Group: Reactivity to Cysteine, Stability, and Cytotoxicity**. ChemPlusChem, v. 80, n.1, p. 231-236, 2015
[3] PLATT, Andrew WG. **Lanthanide phosphine oxide complexes**. Coordination Chemistry Reviews, v. 340, p. 62-78, 2017.