Síntese e caracterização do complexo $[Ga(bhi\text{-}NO_2)_2]NO_3$

Diego Padilha[1] (PG)*, Lidiane C. Castro[1] (PG), Jackson L. C. Resende[2] (PQ), Marciela Scarpellini (PQ)[1] *dspquim@gmail.com

[1]Universidade Federal do Rio de Janeiro – LDCB – Laboratório de Desenvolvimento de Compostos Bioinorgânicos, Instituto de Química; CEP 21949-909, Rio de Janeiro, RJ.
[2]Universidade Federal Fluminense - LDRX- Laboratório de Difração de Raios X, Instituto de Química; CEP 24020-150, Niterói,RJ

Palavras Chave: *Complexo de Gálio(III), Estrutura cristalina, Hipóxia, Câncer*

Introdução

Tumores sólidos constituem um grande desafio para o tratamento do câncer devido à presença de regiões com baixa concentração de oxigênio molecular (hipóxia), necessário para a eficácia dos tratamentos radio e quimioterápicos[1]. Baseando-se no fato de células em hipóxia possuírem um potencial redutor mais elevado do que células normais, têm-se buscado a elaboração de compostos biorredutíveis, que apresentem atividade citotóxica apenas em sua forma reduzida, para atuar de forma específica nas células em condição de hipóxia[2]. Complexos de Ga^{3+} têm se mostrado alternativas promissoras aos atuais agentes quimioterápicos disponíveis[3]. Neste trabalho são apresentadas a síntese e as caracterizações do novo complexo $[Ga(bhi\text{-}NO_2)]NO_3$.

Resultados e Discussão

O complexo foi sintetizado a partir do ligante (E)-2-((2-(1H-imidazol-4-il)etilimino)metil)-4-nitrofenol ($hbhi\text{-}NO_2$), obtido por metodologia previamente descrita para o análogo contendo substituinte –H.[2] A uma solução metanólica do ligante adicionou-se o sal $Ga(NO_3)_3.nH_2O$ na proporção estequiométrica ligante:metal de 2:1, à temperatura ambiente.

Um sólido amarelo foi isolado e cristais adequados para resolução da estrutura cristalina foram obtidos por recristalização em solução 1:1 de CH_3CN e CH_3OH. O composto foi caracterizado por espectroscopias no infravermelho (IR) e ultravioleta-visível (UV-Vis), difratometria de Raios X de monocristal, ESI-MS, voltametria cíclica e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H). IV(KBr, cm^{-1}): [$\nu(N\text{-}H_{imid})$]: 3389; [ν(C-HAr/Alif)]: 3158-2930; [$\nu(C{=}N_{imina})$]: 1629; [ν(C=N)/(C=C)]: 1559-1430; [δ(CHAr)]: 754; [ν(C-O)]: 1037; [$\delta(N\text{-}O)_{nitrato}$]: 833; [$\nu(NO_2)_{assim}$]:1318 ; [$\nu(NO_2)_{sim}$]:1270. A análise estrutural por cristalografia de Raios X revelou que o complexo cristaliza no grupo espacial monoclínico *P*21/*n*, possuindo geometria octaédrica distorcida com os ligantes coordenados meridionalmente ao centro metálico e apresentando como contra-íon o ânion NO_3^- (Fig. 1).

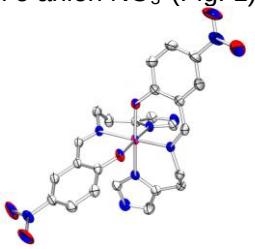

Figura 1. Representação estrutural do cátion complexo $[Ga(hbhi\text{-}NO_2)_2]^+$.

O RMN ^1H do complexo apresenta um único conjunto de picos, sugerindo a existência de somente uma espécie em solução. As principais bandas e suas respectivas atribuições são (DMSO-*d*6, δH em ppm): 12,9 (1H, s); 8,89 (1H, s); 8,42 (1H, d); 8,02 (2H, dd); 7,71 (1H, s); 6,54 (1H, d); 3,34 (2H, d); 2,51 (2H, d). O espectro de ESI-MS (MeOH) apresenta um sinal principal em m/z^+ = 587 (100%) correspondente ao íon $[Ga(hbhi\text{-}NO_2)_2]^+$. O espectro eletrônico (DMSO 50%) do complexo apresentou duas bandas com λ_{max} em 360 nm (ε = 34.207 $Lmol^{-1}cm^{-1}$) e 400 nm (ε = 25.128 $Lmol^{-1}cm^{-1}$) sendo atribuídas a processos de transferência de carga to tipo intraligante (TCIL). O voltamograma cíclico (DMF) apresenta diversos processos redox, todos associados ao ligante, já que o Ga(III) não é eletroativo, sendo o principal deles um processo irreversível com potencial de pico anódico (Ep_a) em -1,6 V *vs* EPH.

Conclusões

Os resultados estruturais comprovam a obtenção de um novo complexo de Ga^{3+} com geometria octaédrica distorcida, contendo dois ligantes $hbhi\text{-}NO_2$ coordenados de modo meridional. Os demais resultados corroboram para a manutenção desta espécie em solução.

Agradecimentos

PGQu-IQ/UFRJ, FAPERJ, CAPES, CNPq.

[1] Nordsmark, M. *et. al. Radiother. Oncol.* **1996**, *41*, 31.
[2] Souza, E. T. *et al. J Inorg. Bioch.*, **2009,** 103, 1355.
[3] Jakupek, M. A. *et al. Dalton Trans.* **2008**, 183-194.