

Nitrosilo Complexos: liberação de NO por estímulo fotoquímico com uso de LED.

Viviane Santos Pereira(IC)*¹, Iuri M. Pepe(PQ)², Fábio G. Doro(PQ)^{1,3}, Zênis N. da Rocha(PQ)¹

¹Grupo de Pesquisa em Química de Coordenação, Depto. de Química Geral e Inorgânica, IQ-UFBA, Salvador, BA.

²LAPQ-, Laboratório de Propriedades Óticas. IF-UFBA, Salvador, BA. ³Depto de Química, FFCLRP-USP, Ribeirão Preto, SP. *(vivilis1@hotmail.com)

Palavras Chave: óxido nítrico, nitrosilo complexos, LED.

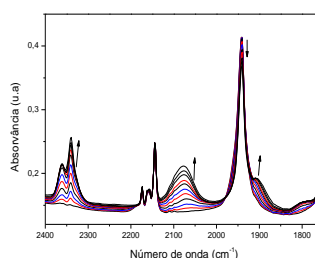
Introdução

As propriedades fotoquímica e fotofísica são bem exploradas em nitrosilo metálicos. Após a exposição à luz de comprimento de onda adequado, inúmeros complexos do tipo $[MNOL_n]^{q+}$ são capazes de liberar NO em solução. A fotolabilização do NO em nitrosilo complexos tem sido explorada por vários grupos de pesquisa como estratégia de liberação controlada da molécula de óxido nítrico¹, incluindo aplicações importantes como na terapia fotodinâmica (PDT). Por exemplo, tetraaminas de rutênio com o ligante nitrosilo liberam NO em solução aquosa quando irradiado na banda de absorção $Ru(d\pi) \rightarrow \pi - \pi^*$ (NO), com geração de espécies $Ru^{III}OH_2^{2+}$. Neste trabalho, foram estudadas as fotoreações para alguns complexos de rutênio e para o complexo de ferro, nitroprussiato de sódio (NPS), em estado sólido (KBr) e à temperatura ambiente, induzidas por um diodo emissor de luz (LED) com fonte de diferentes comprimentos de onda (355, 365 e 407 nm), Estas fotoreações foram realizadas na presença e ausência de capturadores de NO como $[Ru^{III}(OH_2)(EDTA)]$ (A) ou Mioglobina (B) e acompanhadas por FTIR. Usando essa abordagem simples uma variedade de fotoreações que envolvem nitrosilo complexos foram investigadas.

Resultados e Discussão

Os resultados dos estudos fotoquímicos relativos ao composto *cis*- $[Ru(NO)(NO_2)(bpy)_2](PF_6)_2$, levaram a proposta de uma isomerização fotoinduzida do ligante nitrito de (NOO⁻) para (ONO⁻). O espectro na região do infravermelho ilustrou que o sinal atribuído ao estiramento ν -NO no NO⁺ é deslocado de 1943 cm^{-1} para 1931 cm^{-1} , o mesmo foi evidenciado para o complexo análogo *cis*- $[Ru(NO)(NO_2)(phen)_2](PF_6)_2$, dados consistentes com a formação dos isômeros já previamente estudados com uso de LASER como fonte de radiação³. Para o complexo *cis*- $[Ru(NO)(am)(phen)_2]^{2+}$ (am= corante: azul de metileno) a investigação de fotoreação ilustrou: i- Deslocamento do ν -NO⁺ em 1945 cm^{-1} para 1928 cm^{-1} , o que pode ser atribuído a uma fotoisomerização, cujo produto se trata do isômero no qual, o NO⁺ se encontra coordenado ao rutênio através do átomo de oxigênio. ii- Aparecimento de um sinal em 1896 cm^{-1} o qual pode ser atribuído ao

NO⁺ coordenado no complexo no qual o ligante azul de metileno pode se encontrar em uma forma reduzida, no entanto, para uma afirmação segura novas investigações devem ser realizadas. Além desta proposta, há possibilidade, de atribuir o aparecimento de um sinal em 1867 cm^{-1} , a presença de NO⁰, o que foi confirmado com os estudos efetuados na presença do capturador de NO. Para o metalofármaco doador de NO, o NPS, com a irradiação ocorreu uma alteração do espectro na região de 2200-1800, a qual ilustra que há fotoliberação de NO e ainda de CN⁻ (figura 1). Os estudos na presença dos capturadores de NO, confirmaram que o NO liberado na presença de A, propicia uma reação de transferência de elétrons com o mesmo, além de uma reação ácido-base de Lewis.



Alterações do espectro vibracional para o nitroprussiato, $[Na_2[Fe(NO)(CN)_5]]$, na presença do capturador de NO A, após irradiação sucessivas com luz de

Conclusões

O sistema fotoquímico constituído por LED mostrou-se eficiente para explorar as fotoreações de nitrosilo complexos no estado sólido e a temperatura ambiente. Os estudos apresentados quando os nitrosilo metálicos são irradiados na presença de capturador de NO são fundamentais para certificar a potencialidade em liberar a molécula de óxido nítrico.

Agradecimentos

CNPq, FAPESB e UFBA

[1]. Ford, P.C.; Bourassa, J.; Miranda, K.; Lee, B.; Lorkovic, Boggs, S.; Kudo, S.; Lavermann, L. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 171,185.

[2]. Tfouni, E.; Krieger, M.; McGarveyCGARVEY, B. R.; Franco, D. W. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 236, 57.

[3]. Kovalesky, A. Yu.; King, G.; Bagley, K. A.; Cooppens, P. *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 7254.