

Avaliação da liberação de óxido nítrico a partir de clusters trinucleares de acetato de rutênio com ligantes π -receptor e σ -doador

Camila Fontes Neves da Silva (PG)*¹, Lilian P. Franco (PG)¹, Sofia Nikolaou (PQ)¹

*e-mail: camilafnsq@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.

Palavras Chave: cluster trinuclear de rutênio, óxido nítrico.

Introdução

O óxido nítrico é uma molécula de importância biológica, a qual tem despertado interesse no campo da pesquisa nas últimas décadas. Em baixas concentrações possui diversas funções no organismo, como a de sinalizador celular, promove relaxação do vaso sanguíneo e até pode atuar como anticarcinogênico¹. Nesta perspectiva, nos últimos anos muitos trabalhos reportaram estudos com complexos de rutênio liberadores de óxido nítrico. No caso dos clusters trinucleares de acetato de rutênio com ligante NO, esses apresentam propriedades importantes para estudá-los como potenciais liberadores de óxido nítrico. Neste sistema, há uma forte interação entre o elétron desemparelhado da unidade (RuIII,III,III)₃O e o elétron do NO, que é responsável pelo caráter de NO⁰ 2,3. Desta forma, neste trabalho, apresentam-se os resultados da influência dos ligantes π -receptor (4-acpy = 4-acetilpiridina) e σ -doador (4-tbpy = terc-butilpiridina), na liberação de NO a partir de novos clusters trinucleares de acetato de rutênio.

Resultados e Discussão

Os complexos [Ru₃O(CH₃COO)₆(4-acpy)₂(NO)] (**1**) e [Ru₃O(CH₃COO)₆(4-tbpy)₂(NO)]PF₆ (**2**), foram primeiramente sintetizados e caracterizados. A liberação de NO dos complexos 1 e 2 foi investigada por meio dos experimentos de fotólises com irradiação em 377 nm e 660 nm e também utilizando o equipamento NOA (Oxide Nitric Analyzer), o qual detecta NO em baixas concentrações (pM). No NOA a detecção de NO foi realizada na ausência de luz ambiente, utilizando como agente redutor ácido ascórbico, (10⁻⁵ mol L⁻¹), para promover a liberação de NO. No caso dos experimentos de fotólise, calculou-se o rendimento quântico de liberação (ϕ NO), enquanto que com o procedimento do NOA, foi possível calcular o número de mols de NO liberados para cada complexo (Tabela 1). Durante a irradiação em 377 nm, foi possível observar nos espectros eletrônicos a redução gradual da banda na região de 450 nm e o surgimento de uma nova banda por volta de 700 nm, sendo que esta é característica de complexo oxidado sem NO como ligante incluído na fórmula do fotoproduto. O

rendimento quântico em 377 nm para o complexo 1 foi de 0,23±0,1 e para o complexo 2 0,61±0,1, os quais foram calculados utilizando como solvente acetonitrila na concentração de 10⁻⁵ mol L⁻¹ do complexo. Na irradiação em 660 nm, observou-se apenas uma pequena mudança espectral, sendo que a concentração de NO liberado foi muito pequena nesta condição.

Tabela 1. Valores do número de mols de NO liberado dos complexos 1 e 2 em solução de ácido ascórbico (10⁻⁵ mol L⁻¹).

Soluções dos complexos (10 ⁻⁵ mol L ⁻¹)	Complexo 1 N° mols liberados [pM]	Complexo 2 N° mols liberados [pM]
20 μ L	1,65 pM	2,48 pM
40 μ L	2,26 pM	4,01 pM

Comparando os valores obtidos dos ϕ NO e os apresentados na Tabela 1, observamos que a liberação de NO foi maior para o complexo 2. Isso pode ser justificado, pois, uma vez no estado excitado o complexo mantém a carga formal +1 e para estes complexos, estados de oxidações maiores são estabilizados pela interação σ -doadora dos ligantes terminais. Desta forma, no estado excitado a perda do NO gera um complexo mais estável quando os ligantes 4-tbpy estabilizam o complexo. Ao retornar ao estado fundamental este perfil oxidado se mantém, e o complexo formado apresenta coordenação de uma molécula de solvente ao invés do ligante NO.

Conclusões

Com esses ensaios, foi possível verificar que a liberação de NO foi maior para o complexo 2, o qual apresenta ligantes terminais, 4-tbpy (σ -doador). Além do mais, os complexos apresentam-se como alternativas promissoras para serem estudados como potenciais liberadores de NO.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr José Carlos Toledo Júnior (FFCLRP - USP) pelo uso do equipamento NOA. Ao laboratório do Prof. Dr Roberto Santana da Silva.

À FAPESP, CAPES E CNPq.

¹ Baudouin, E et al, *Molecular Plant-Microbe Interactions*, **2006** 19, 970-975. ² Carneiro, Z.A et al., *Journal of Inorganic Biochemistry*, **2014**, 134, 36-38. ³ Alexiou, A.D.P et al., *Química Nova*, **2000**, 23, 6, 785-793.