

Estudo cinético da interação do complexo *cis*-[Ru(bpy)₂ImNNO](PF₆)₃ com cisteína

Francisco Ordelei N. da Silva (PG)*, Sérgio Xavier B. Araújo (PG) e Luiz Gonzaga de F. Lopes (PQ)

Departamento de Química Orgânica e Inorgânica - Universidade Federal do Ceará, Cx. Postal 12200 cep 60455-960 Fortaleza, CE *ordeleisilva@yahoo.com.br

Palavras Chave: óxido nítrico, Rutênio e cisteína.

Introdução

O óxido nítrico (NO) é uma espécie endógena responsável pela dilatação dos vasos sanguíneos, sendo também ativo no cérebro e em outros processos fisiológicos¹. O nitroprussiato de sódio (Na₂[Fe(CN)₅NO]) é um complexo doador de NO, extensamente utilizado no controle da pressão sanguínea durante cirurgias e tratamentos de hipertensão. Além da doação de óxido nítrico, sabe-se que este complexo reage com redutores biológicos, tais como cisteína ou glutadiona, liberando cianeto²⁻³. Na tentativa de esclarecer os mecanismos pelos quais esses tióis interagem com os nitrosil complexos, apresentamos aqui o estudo da cinética de redução e liberação do óxido nítrico no complexo *cis*-[Ru(bpy)₂ImNNO](PF₆)₃ com cisteína.

Resultados e Discussão

As constantes de velocidades foram obtidas através da técnica espectrofotométrica em condições de pseudo primeira ordem utilizando-se um excesso de cisteína de 25 vezes em relação ao complexo. Os experimentos foram realizados em tampão acetato de sódio (CH₃COOH – CH₃COONa) 0,01 mol/L, pH = 3,0 – 4,3 e T = 37 °C. A reação foi monitorada em 380 e 470 nm, na ausência de oxigênio. A figura 1 mostra a variação espectroscópica observada na reação entre o complexo *cis*-[Ru(bpy)₂ImNNO](PF₆)₃ com cisteína. Observa-se à existência de um ponto isosbéticos em 405 nm, o qual permaneceu inalterado durante todo o processo.

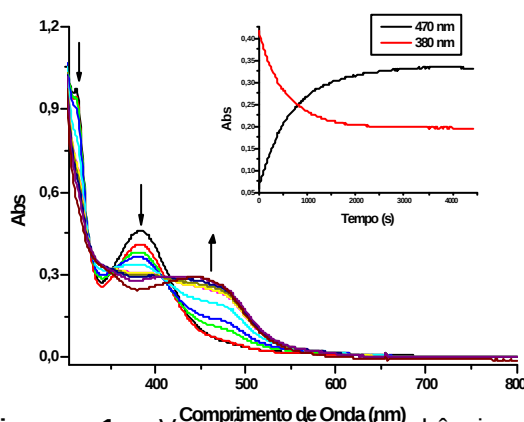


Figura 1. Variação de absorvância versus comprimento de onda, em função do tempo, na redução e liberação de NO⁰, em CH₃COOH – CH₃COONa 0,01 mol/L pH = 3,40 e T = 37 °C

A Figura 2 mostra os valores obtidos de constante de velocidade observada em função do pH, para a reação de formação do aqua-complexo, a partir da reação entre o nitrosil complexo com cisteína.

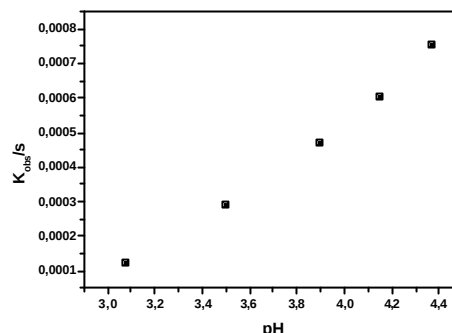
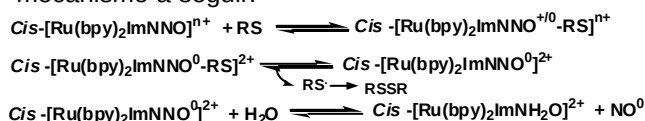


Figura 2. k_{obs} , para a redução e liberação de NO⁰ em função do pH, na presença de 0,0002 mol.L⁻¹ de [RuNO], 0,0076 mol.L⁻¹ de cisteína.

A velocidade da reação, na presença de cisteína é fortemente favorecida em valores de pH alcalinos. Com uma mudança de apenas 0,4 de pH, 3,1 a 3,5 a velocidade aumenta por um fator de 2. Isto ocorre devido a deprotonação no enxofre da cisteína, facilitando a interação deste tiol com o óxido nítrico coordenado ao rutênio (II).

O comportamento eletroquímico da interação do complexo *cis*-[Ru(bpy)₂ImNNO](PF₆)₃ com cisteína mostrou uma diminuição da corrente do processo em torno de 200 mV, relativo ao par redox RuNO⁺/RuNO⁰, e o aparecimento de um processo em 600 mV, coerente com a formação da espécie *cis*-[Ru(bpy)₂ImNH₂O], conforme sugerido pelo mecanismo a seguir:



Conclusões

Os resultados aqui apresentados mostram que o composto *cis*-[Ru(bpy)₂ImNNO](PF₆)₃ apresenta liberação de óxido nítrico após reação com cisteína, sugerido que este tiol é capaz de reduzir este ligante sem que haja a formação do nitrosotiol como produto final.

Agradecimentos

CNPq, CAPES e UFC.

¹ Fricker, S. P., Ruthenium, Nitric Oxide and Disease. *Platinum Metal Rev.* **1995**, 39, 150.

² Bates, J. N.; Baker, M. T.; Guerra Jr., R. e Harrison, D. G. *Biochemical Pharmacology* **1991**, 42, 157.

