

Liberação controlada de óxido nítrico por transferência eletrônica fotoinduzida entre complexos de Terras Raras e complexos rutênio

Simone Aparecida Cicillini^{1*}(PQ), Renata Galvão de Lima²(PQ), Osvaldo Antonio Serra²(PQ) e Roberto Santana da Silva¹(PQ). *simoneac@usp.br

¹Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto - Universidade de São Paulo
Av. do Café, s/n CEP: 14040-903 - Ribeirão Preto – São Paulo.

²Laboratório de Terras Raras – Departamento de Química - FFCLRP – Universidade de São Paulo
Av. Bandeirantes, 3900 CEP: 14040-901 – Ribeirão Preto – São Paulo.

Palavras Chave: óxido nítrico, rutênio, Terras Raras, transferência eletrônica fotoinduzida

Introdução

A atividade anticancerígenas do óxido nítrico (NO) despertou interesse de pesquisadores na descoberta e aplicação de compostos doadores de NO em terapia clínica¹. Uma classe destas substâncias é a de compostos de coordenação e uma possibilidade iminente é a aplicação daqueles contendo fragmento Ru-NO⁺. Embora fotoquimicamente ativos a quantidade liberada de NO parece limitar a aplicabilidade terapêutica destas espécies. Baseado nisto, propomos produzir uma quantidade maior de NO através de associação a complexos de Terras Raras (TR), os quais tem aplicação em sistemas biológicos².

Com este propósito o objetivo deste trabalho consiste no estudo da transferência eletrônica intermolecular fotoinduzida pelo complexo Tb(TsPc)(acac) ao complexo *cis*- [Ru(dcbpy)₂(Cl)(NO)](PF₆)₂, com conseqüente geração de NO.

(TsPc é ftalocianina tetrasulfonada de sódio; acac é o ligante acetilacetona; dcbpy é o ligante 4,4'-dicarboxibipiridina).

Resultados e Discussão

A espécie geradora de NO (**I**) – *cis*-[Ru(dcbpy)₂(Cl)(NO)](PF₆)₂ - foi preparada segundo método descrito na literatura³. Esta espécie apresenta espectro na região do UV-Vis em 280 (π-π*) e 330 nm (transferência de carga metal ligante-TCML). O voltamograma cíclico em solução aquosa mostrou dois processos centrados no ligante nitrosil: E = 0,40 V vs Ag/AgCl (NO⁺⁰) e E = -0,80 V vs Ag/AgCl (NO^{0/-}). O valor estimado de pKa ≅ 10,0.

O fotossensibilizador (**II**) Tb(TsPc)(acac) foi sintetizado segundo Pushkarev⁴ et al., purificado por meio de TCL em placas de vidro de sílica gel e caracterizado por espectroscopia na região do UV-Vis. O espectro apresentou bandas características das ftalocianinas em 340 nm (Soret) e em 680 nm (banda Q).

O complexo **I** e uma mistura de **I** e **II** foram irradiados na banda de 330 nm, em solução aquosa, promovendo a liberação de NO (Fig.1), que foi

detectada por técnica amperométrica com um eletrodo seletivo (NOmeter). Para o composto **I** a fotoexcitação ocorre via banda TCML (Esquema 1(A)) e no caso da mistura de **I** e **II**, via transferência eletrônica fotoinduzida (Esquema 1(B) e (C)), resultando num aumento da quantidade de NO liberada.

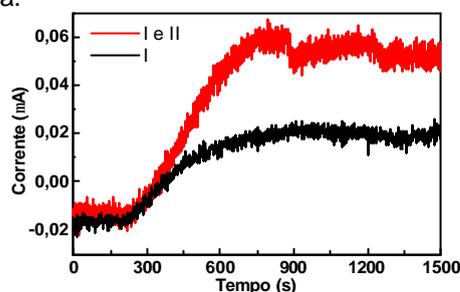
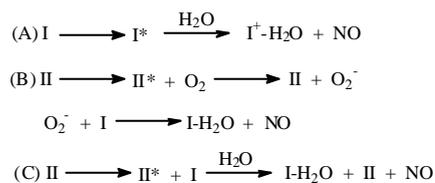


Fig.1: Liberação de óxido nítrico, λ_{irr} = 330 nm.

Considerando-se a banda em 340 nm de (**II**), o potencial eletroquímico calculado para (**II**)*/(**II**) ≅ -3,12 V vs SHE e, portanto favorável à redução de oxigênio e produção de superóxido. Baseando-se na foto-reatividade observada propomos o mecanismo:



Esquema 1: Mecanismo fotoquímico de transferência eletrônica intermolecular.

Conclusões

Aparentemente a supramolécula (**I-II**) propicia a transferência de elétrons fotoinduzida pelo composto de TR, o que gera aumento da concentração de NO.

Agradecimentos

FAPESP e CNPq

- Ignarro, L. Nitric Oxide. *Academic Press*, 2000.
- Bellusci, A.; Barberio, G.; Crispini, A.; Ghedini, M.; La Deda, M.; Pucci, D. *Inorg.Chem.* 2005, 44, 1818..
- Sauaia, M.G.; Oliveira, F.D.S.; de Lima, R.G. Cacciari, A.DL.; Tfouni, E.; da Silva, R.S. *Inorg. Chem. Comm.* 2005, 8, 347.
- Pushkarev, V.E.; Breusova, M.O.; Shulishov, E.V.; Tomilov, Yu.V. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* 2005, 54 (9), 2087.