

Liberação fotoinduzida de NO a partir de um nitrosilo complexo de rutênio através do uso do complexo-sensibilizador *cis*-[Ru(bpy)₂(iso)Cl]PF₆.

Sofia Nikolaou¹ (PQ), Elisa C. Fornari^{*1} (IC) e Andréia Nogueira de Carvalho (IC)¹

Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto - USP, Av. do Café s/número, Monte Alegre, CEP 14040-903, Ribeirão Preto, SP, Brasil. lfornari@yahoo.com.br

Palavras Chave: óxido nítrico, rutênio, isoquinolina, sensibilização.

Introdução

Desde o início da década de 90 houve um grande avanço na química de complexos liberadores de óxido nítrico. Atualmente as pesquisas direcionam-se no sentido de desenvolver estratégias para obtenção de sistemas que liberem o NO através de irradiação com luz na região do visível, com altos rendimentos [1]. Dentro desta abordagem, o presente trabalho apresenta a síntese e caracterização do complexo [Ru(bpy)₂(iso)Cl]PF₆ e sua utilização como sensibilizador para a liberação fotoinduzida do NO a partir do complexo [Ru(bpy)₂(iso)NO](PF₆)₃ [2]. A idéia é explorar as bandas de absorção na região do visível do complexo sensibilizador e a presença do ligante iso (isoquinolina) como um possível sítio de interação entre os complexos, uma vez que este ligante é planar e hidrofóbico e pode promover interações de empilhamento- π em solventes polares [3].

Resultados e Discussão

A síntese do complexo [Ru(bpy)₂(iso)Cl]PF₆ foi feita de acordo com procedimentos descritos na literatura [4]. O composto foi purificado em coluna de alumina neutra, eluído com mistura 2 acetonitrila / 8 diclorometano (v/v) (experimental (calculada): %C = 48 (48,1); %N = 9,4 (9,6) e %H = 3,4 (3,2)). O espectro eletrônico do complexo apresenta uma banda na região do visível em $\lambda_{\text{máx}} = 496 \text{ nm}$ ($\epsilon = 9,8 \cdot 10^3$), atribuída à transferência de carga metal-ligante (TCML) e bandas na região do ultra-violeta, características das transições internas $\pi \rightarrow \pi^*$ dos ligantes bipyridina e isoquinolina. No voltamograma cíclico do composto, pôde-se observar a ocorrência de um par de ondas reversível com $E_{1/2} = 0,8 \text{ V}$ vs Ag/AgCl, atribuído ao par redox $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$. A caracterização estrutural do complexo esta sendo realizada através de experimentos de ¹H RMN e COSY. A atribuição completa do espectros está em andamento, porém pode-se concluir que o complexo isolado corresponde à estrutura proposta, uma vez que o valor experimental de I (Integração) = 23,2, corresponde ao valor esperado para o complexo (I=23). A fotolabilização do NO a partir do complexo [Ru(bpy)₂(iso)NO](PF₆)₃ foi realizada utilizando-se um lâmpada de bulbo de Hg e a detecção do NO liberado foi feita através de medida amperométrica, com

eletrodo seletivo para NO. Tendo em vista que o referido complexo não apresenta banda de absorção na região do visível, foram feitos experimentos em três condições (Figura 1): primeiramente, o complexo foi irradiado na região do ultra-violeta, havendo a liberação do NO. Em seguida, o complexo foi irradiado utilizando-se filtro ($\lambda > 450 \text{ nm}$), não havendo liberação do NO. E finalmente, foi feita uma mistura equimolar do complexo de NO com o complexo sensibilizador [Ru(bpy)₂(iso)Cl]PF₆, que foi irradiada com o filtro, havendo a liberação do NO.

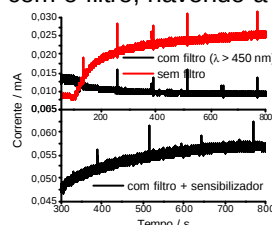


Figura 1. Comparação entre os experimentos de fotólise do complexo [Ru(bpy)₂(iso)NO]³⁺, a partir de soluções 10⁻³ M água : etanol

Conclusões

Os dados de caracterização do complexo [Ru(bpy)₂(iso)Cl]PF₆ mostram que sua síntese foi realizada com sucesso. Este complexo apresentou atividade como sensibilizador para a liberação do NO a partir da irradiação com luz na região do visível visto que, na presença do sensibilizador, o nitrosilo complexo é capaz de liberar NO. Isso não ocorre quando o nitrosilo complexo de rutênio está puro em solução; nesta condição libera NO apenas com irradiação na região do ultra-violeta. Nas próximas etapas serão feitos testes para tentar identificar o mecanismo de sensibilização, ou seja, se há interação dos dois complexos em solução através do ligante isoquinolina ou se a sensibilização ocorre por mecanismo bimolecular.

Agradecimentos

FAPESP e CNPq

¹ a) Sauaia, M. G.; Lima, R. G. de; Tedesco, A. C.; Silva, R. S. *Inorg. Chem.*, **2005**, 44(26), 9946; b) Tfouni, E.; Franco, D. W.; McGarvey, B. R.; Krieger, M. *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 236 (1/2), 57; c) Michaelidou, A. S.; Hadjipavlou-Litina, D.; *Chem. Rev.*, **2005**, 105, 3235. ² Fornari, E. C.; Librandi, A. P. L.; Nikolaou, S.; Livro de Resumos da 30 RASBQ, 2007, Águas de Lindóia. ³ Fornari, E. C.; Marchesi, M. S. P.; Machado, A. E. H.; Nikolaou, S. *J. Inorg. Biochem.*, **2008**, submetido. ⁴ Nikolaou, S.; Toma, H. E., *Polyhedron*, **2001**, 20, 253.