

Fotólise Direta e Sensibilizada de Nitrosilo Complexos de Rutênio(II)

Aline N. Chiba*¹(IC), Fábio G. Doro²(PG), Rose M. Carlos³(PQ), Elia Tfouni⁴(PQ).

*a_nchiba@yahoo.com.br

^{1,2,4} Departamento de Química, FFCLRP-USP, Av. dos Bandeirantes, 3900, 14040-900, Ribeirão Preto, SP, Brasil

³ Departamento de Química, UFSCar, Rod. Washington Luís (SP-310), km 235, 13565-905, São Carlos, SP, Brasil

Palavras Chave: óxido nítrico, rutênio, fotossensibilização

Introdução

Nosso laboratório vem trabalhando no desenvolvimento de nitrosilos de Ru(II) para uso fototerapêutico buscando fármacos doadores de óxido nítrico (NO) menos tóxicos e mais seletivos¹. Uma das estratégias envolve a liberação fotossensibilizada do NO dos nitrosilos de Ru(II) por corantes orgânicos e inorgânicos que absorvam luz na região da janela fototerapêutica. Nestes sistemas, espera-se que a absorção da luz pelo corante seja transferida para o complexo liberando NO. Considerando que aminas de rutênio apresentam reações de fotossustituição sensibilizadas por corantes², nesta linha de pesquisa pretende-se investigar a liberação de NO de complexos do tipo *trans*-[Ru(NO)(NH₃)(L)]ⁿ⁺ (L = py, pic, isn, (py = piridina, pic = picolina, isn = isocotnamida)) e/ou *trans*-[Ru(NO)cyclam]²⁺ (cyclam=1,4,8,11-tetraazocicloctadecano), em diferentes meios, através de reações fotossensibilizadas controladas pela emissão do corante. Estes sistemas também atuam como agentes diagnósticos. Descreve-se aqui estudos de fotólise contínua e fotofísicos (luminescência no estado estacionário e resolvido no tempo) de *trans*-[Ru(NO)(NH₃)py](BF₄)₃ na presença e ausência de corantes (Rodamina-B, Rosa de Bengala, Acridina, [Ru(bpy)₃]²⁺).

Resultados e Discussão

O complexo *trans*-[Ru(NO)(NH₃)py](BF₄)₃ foi sintetizado conforme a literatura³. O seu espectro UV-Vis apresenta uma absorção larga na região de 300-500 nm em solução aquosa pH 1.2 atribuída à sobreposição de várias transições eletrônicas (MLCT (Ru²⁺ NO⁺), LLCT (py⁺ NO⁺) e centradas no metal (MC)). As fotólises contínuas com luz de 268, 310 e 330 nm em solução aquosa pH 1.2 resultaram no decaimento da absorção em 350 nm. Os espectros após as fotólises exaustivas são similares ao aquo complexo de Ru(III) indicando uma reação fotoredox com a liberação de NO.

Estudou-se o efeito, sem irradiação, que o complexo de Ru causa no espectro de absorção de Rodamina-B e Rosa de Bengala, previamente recristalizadas conforme a literatura⁴. A absorção (Fig. 1) do corante RodaminaB não foi alterada

significativamente pela presença do complexo por um período maior que 24 h. A mudança na banda de absorção do corante não foi significativa, em 557 nm (0,03 u.a.), no dia de análise. Porém, no dia seguinte, não se observou variação em relação ao espectro do corante puro, o que indica que não há reações ocorrendo entre o corante e o complexo, possibilitando seu uso para a fotossensibilização.

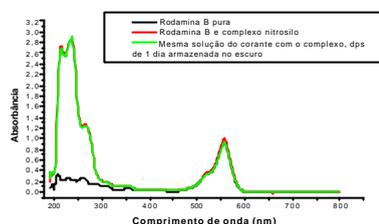


Figura 1. Espectro de absorção do Rodamina-B puro e na presença do complexo *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄py]⁺³ no mesmo dia e no dia seguinte. A concentração do corante foi de $9,60 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ e do complexo, $4 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹.

Para Rosa de Bengala, observa-se uma diminuição considerável da banda de absorção do corante em 550 nm. Após um dia de análise, esta banda continua a diminuir, o que torna inviável utilizar este corante para a fotossensibilização. Uma possível explicação para esse fato é que o iodo presente na molécula do corante seja muito reativo.

Conclusões

Conclui-se que entre os corantes analisados, o Rodamina-B é o único que possibilita o início das reações de fotossensibilização, devido ao fato de que não há interação entre ele e o complexo nitrosilado, em seu espectro de absorção. Medidas de supressão de fluorescência e análise dos espectros de emissão dos corantes também estão em andamento em nossos laboratórios.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPESP

¹ Carlos, R.M.; Ferro, A.A.; Silva H.A.S.; Gomes, M.G.; Borges, S.S.S.; Ford, P.C.; Tfouni, E.; Franco D. W. *Inorg.Chim.Acta.* **2004**, *357*, 1381.

² a) Carlos, R.M.; Neumann, M.G.; Tfouni, E. *Inorg.Chem.* **1996**, *35*, 2229. b) Silva, M.; Tfouni, E. *Inorg.Chem.*, **1997**, *36*, 274.

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

³Borges,S.D.S.; Davanzo,C.U.; Castellano,E.E.; Schpector,J.; Silva, S.C.; Franco, D.W. *Inorg.Chem.* **1998**, 37, 2670.

⁴ Carlos, R. M., “Fotorreações sensibilizadas de amins de Ru(II)”, *Tese de Doutorado*, IQ-USP/SCar, São Carlos, **1995**.