Estudo de liberação do óxido nítrico no Complexo *cis*-$[Ru(bpy)_2(DT)(NO)](PF_6)_3$ (DT = 1,4-ditiano)

Manuela C. L. Cândido[1] (PG)*, Francisco Ordelei N. da Silva (PQ), Arquimedes M. de Oliveira (PG), Luiz Gonzaga de França Lopes (PQ).

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

Palavras Chave: rutênio, bipiridina, ditiano, óxido nítrico.

Introdução

O óxido nítrico (NO) é uma espécie endógena responsável pela dilatação dos vasos sanguíneos, sendo também ativo no cérebro e em outros processos fisiológicos[1]. Os nitrosilos complexos, tais como o nitroprussiato, podem ser usados como metalofarmacêuticos atuando em processos fisiológicos através da liberação do NO. O desenvolvimento de compostos capazes de liberar ou captar esta molécula é de grande interesse[2]. Com o objetivo do desenvolvimento de nitrosilo-complexos capazes de liberar NO *in vivo,* apresentamos, neste trabalho, a síntese, caracterização e reatividade do complexo *cis*-$[Ru(bpy)_2DT(NO)](PF_6)_3$.

Resultados e Discussão

Na síntese do complexo apresentado aqui, adotou-se o mesmo procedimento sintético utilizado nos complexos do tipo $[Ru(bpy)_2NONO_2](PF_6)_2$, usando como composto de partida o *cis*-$[Ru(bpy)_2DTNO_2](PF_6)$ onde foi acrescentado CF_3COOH, conduzindo a formação do nitrosilo complexo.

O espectro vibracional na região do infravermelho do complexo apresentou uma banda de absorção referente ao ν(NO) em 1942 cm^{-1}. Este valor é coerente com o caráter NO^+ para o óxido nítrico. No voltamograma cíclico de uma solução de TBA 0,1 Mol/L em acetonitrila, contendo o íon complexo *cis*-$[Ru(bpy)_2DT(NO)]^{+3}$ nota-se a presença de um intenso processo referente ao par redox $NO^{+/0}$ com $E_{1/2}$= 236 mV versus Ag/AgCl. O espectro eletrônico de absorção no UV visível, realizado em metanol, apresentou 2 bandas em 243 e 287 nm referentes à transição interna do ligante bipiridina ($\pi \rightarrow \pi^*$(bpy)). Um ombro em 314 nm e uma banda em 405nm referentes a transições de transferência de carga metal-ligante do tipo $d\pi Ru^{II} \rightarrow \pi^*$(bpy).

Um estudo fotoquímico preliminar do nitrosilo-complexo, em luz branca, com intuito de observar a liberação de óxido nítrico, foi acompanhado através das técnicas espectroscópicas na região do UV-visível e infravermelho, e voltametria cíclica. Nos espectros eletrônicos (Fig.1) observa-se a diminuição da banda em 405 nm referente à transição de transferência de carga metal-ligante do tipo $d\pi Ru^{II} \rightarrow \pi^*$(bpy) e o surgimento de uma banda em 460 nm referente ao composto formado em decorrência da liberação do NO para o meio. Foram feitas, também, medidas eletroquímicas que mostram a diminuição do processo referente ao par redox $NO^{+/0}$ e o surgimento de um processo em 895 mV, atribuído ao par redox $Ru^{III/II}$ do complexo formado após a labilização do óxido nítrico.

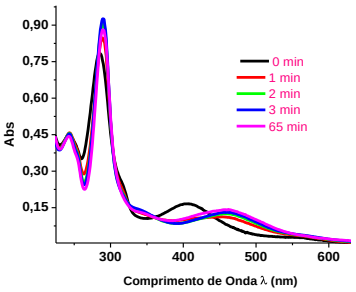

Fig. 1 Espectros eletrônicos correspondentes a fotólise do íon complexo *cis*-$[Ru(bpy)_2(DT)(NO)]^{3+}$, em metanol, sob luz branca.

Os espectros vibracionais na região do infravermelho (Fig.2) indicam que a banda em 1942 cm^{-1}, referente ao ν(NO), diminui na medida em que se aumenta o tempo de irradiação do complexo frente à luz branca, evidenciando que sob estas condições há liberação de óxido nítrico.

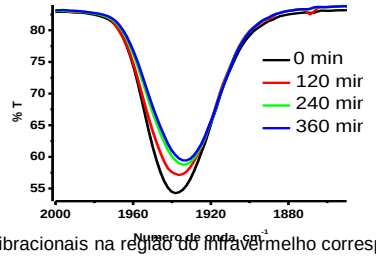

Fig.2 Espectros vibracionais na região do infravermelho correspondentes a fotólise, em luz branca, do complexo *cis*-$[Ru(bpy)_2(DT)(NO)](PF_6)_3$, em pastilha de KBr.

Conclusões

Os dados de infravermelho indicam que o NO está coordenado ao centro metálico na sua forma NO^+ (ν_{NO} = 1942 cm^{-1}). Os espectros de UV-vis apresentaram bandas características de compostos com bipiridina. O potencial de meia onda do par redox $NO^{+/0}$ foi de $E_{1/2}$= 236 mV coerente com o caráter π receptor do ligante 1,4-ditiano. A redução do NO^+ a NO^0 e sua posterior liberação no meio são observadas.

Agradecimentos

CNPq, UFC, Laboratório de Bioinorgânica.

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

[2] McCleverty,J. A., Chem. Rev. 2004, 104, 403.