

Síntese e Caracterização do Complexo [Ru(NO)(azme)(cyclam)](PF₆)₄ Um possível doador de NO com irradiação na janela terapêutica.

Kleber Queiroz Ferreira (PQ)^{1*}; Olívia Maria Bastos Costa (PG)¹, Juliana Guerreiro Cezar (IC)¹; Zênis Novais da Rocha¹; José Roque Mota Carvalho¹ e Elia Tfouni (PQ)² (kqf@ufba.br)

¹DQGI – Universidade Federal da Bahia, ²Departamento de Química – FFCLRP – USP.

Palavras Chave: Nitrosilos complexos de rutênio, fotoquímica.

Introdução

O complexo *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂ (cyclam = 1,4,8,11-tetraazocicloctadecano): teve a sua síntese relatada há mais de dez anos[1] e em vários artigos publicados sobre este complexo relatou-se suas importantes atividades biológicas[2,3], as quais estão relacionadas à liberação eletroquímica e fotoquímica do NO. Entretanto uma limitação para o uso deste complexo como doador de NO por estímulo fotoquímico é que este processo só é possível com irradiação na região do UV. Visando sanar esta dificuldade, este trabalho descreve a síntese e caracterização de um complexo que tem a estrutura [Ru(NO)L(cyclam)]ⁿ⁺, cujo ligante L é um corante que absorve na região da janela fototerapêutica (~600-1000 nm).

Resultados e Discussão

O complexo de cor azul [Ru(NO)(azme)(cyclam)]⁴⁺ (azme = azul de metileno) foi sintetizado através da reação do *cis*-[RuCl₂(dmsO)₄] com cyclam sob atmosfera de argônio e refluxo em etanol. A esta mistura reacional foi adicionado azme e mantido o refluxo. Em seguida, foi adicionado nitrito de tetrabutilamônio e o meio acidulado com HPF₆. O complexo foi caracterizado através de técnicas espectroscópicas (UV-vis, IV) e eletroquímicas.

O espectro eletrônico do complexo apresenta uma intensa banda em 662 nm ($\epsilon = 1,3 \times 10^4$), com um ombro em 608 nm ($\epsilon = 8,9 \times 10^3$). Tais bandas também estão presentes no ligante azul livre e são atribuídas a uma transição IL. O espectro também mostra uma banda larga em 450 nm ($\epsilon = 6,8 \times 10^3$) que pode ser atribuída com TCML (Ru^(II) → NO⁺). Na região do UV, o espectro do complexo apresenta dois ombros: $\lambda = 291$ nm ($\epsilon = 1,9 \times 10^4$) e 244 nm ($\epsilon = 1,3 \times 10^4$), sendo que nesta região o ligante livre apresenta duas bandas bem definidas que são menos intensas que aquelas no visível. Estes resultados são consistentes com a coordenação dos ligantes azul de metileno e NO⁺ ao fragmento [Ru(cyclam)]. Os dados de espectroscopia infravermelho também são consistentes com a coordenação dos ligantes cyclam e azul de metileno, bem como a presença do ligante nitrosilo (NO⁺) coordenado (ver atribuições das principais bandas de absorção na tabela 1).

Tabela 1 – Atribuições das bandas de absorção na região do infravermelho.

Frequência	Atribuição
2972 cm ⁻¹	ν_{N-H}
2855 cm ⁻¹	ν_{N-H}
1874 cm ⁻¹	ν_{NO}
1609 cm ⁻¹	$\nu_{C=N}$
1362 cm ⁻¹	ν_{C-C}
1300 - 900 cm ⁻¹	δ_{C-H}
845 cm ⁻¹	ν_{PF_6}
487 cm ⁻¹	ν_{Ru-N}

O voltamograma de pulso diferencial do complexo mostra dois picos catódicos na região de 0 a - 600 mV. O sinal em -60 mV vs Ag/AgCl pode ser atribuído ao ligante azul de metileno, pois este tem um processo redox em -80 mV. O sinal em -120 mV é atribuído ao processo NO⁺⁰. Estudos através de eletrodo seletivo de NO, serão realizados durante a fotólise usando irradiação com LED de 660 nm, visando acompanhar a fotoliberação de NO. Bem como, diversos experimentos de RMN ¹H e ¹³C e estudos de cristalografia de raios x serão realizados visando confirmar a estrutura geométrica do complexo obtido.

Conclusões

Os dados espectroscópicos e eletroquímicos são consistentes com a estrutura proposta do complexo. Este complexo apresenta uma absorção intensa na região da janela fototerapêutica. Espera-se que a irradiação do complexo com luz de energia na faixa de 600-700 nm, leve à liberação de NO, e seu aproveitamento em sistemas biológicos.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq e CAPES.

- 1- Lang, D.R.; Davis, J.A.; Lopes, L.G.F.; Ferro, A.A.; Vasconcellos, L.C.G.; Franco, D.W.; Tfouni, E.; Wieraszko, A.; Clarke, M.J. *Inorg.Chem.* **2000**, 39, 2294
 2 - Tfouni, E.; Krieger, M.; McGarvey, B. R. ;Franco, D. W., *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 236, 57.
 3 - Tfouni, Elia.; Doro, F. G. ; Figueiredo, L. E.; Pereira, J. C. M.; Metzker, G.; Franco, D. W. *Curr. Medicinal Chem.*, **2010**, 17, 3643.