

## Aspectos fotoquímicos dos complexos $cis$ -[Ru(bpy)<sub>2</sub>L(NO)](PF<sub>6</sub>)<sub>n</sub>, onde L = imidazol, 1-metilimidazol e sulfito

Manuela C. L. Cândido (PG)<sup>1</sup>, Francisco O. N. da Silva (PQ)<sup>1\*</sup>, Zumira A. Carneiro (PG)<sup>2</sup>, Roberto S. da Silva (PQ)<sup>2</sup>, Luiz G. de F. Lopes (PQ)<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química Orgânica e Inorgânica - Universidade Federal do Ceará, Cx. Postal 6021 cep 60455-960 Fortaleza, CE \*ordeleisilva@yahoo.com.br

<sup>2</sup>Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto - Universidade de São Paulo Av. do Café, s/n CEP: 14040-903 - Ribeirão Preto – São Paulo.

Palavras Chave: óxido nítrico, Rutênio e rendimento quântico.

### Introdução

A importância do estudo da reatividade de compostos liberadores de óxido nítrico (NO) advém da atuação desta molécula em diversos processos biológicos<sup>[1]</sup>. Suas propriedades químicas conferem, ao NO, efeitos antagônicos, pois dependendo de sua concentração ou depuração tecidual este pode ser benéfico ou potencialmente tóxico<sup>[2]</sup>. Estudos indicam a participação do óxido nítrico nos sistemas cardiovascular, broco-pulmonar, nervoso, imunológico entre outros<sup>[1]</sup>. Neste último caso há indícios de envolvimento do óxido nítrico na progressão tumoral, sendo pró-tumoral<sup>[3]</sup> em pequenas quantidades e em concentrações mais altas o NO induz a morte celular através da produção de espécies reativas de nitrogênio bem como por inibir a enzima citocromo c oxidase da cadeia respiratória. Neste trabalho, apresentamos o estudo fotoquímico de liberação do óxido nítrico em sistemas do tipo  $cis$ -[Ru(bpy)<sub>2</sub>L(NO)](PF<sub>6</sub>)<sub>n</sub>, onde L = imidazol, 1-metilimidazol e sulfito.

### Resultados e Discussão

A síntese dos nitrosilo-complexos foram realizadas de acordo com procedimentos descritos na literatura<sup>[4]</sup>. Os dados de rendimento quântico para a saída de NO ( $\phi_{NO}$ ) na fotólise dos íons complexos encontram-se listados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Dados de rendimento quânticos e percentagem de óxido nítrico liberado dos nitrosilo complexos

L	Rendimento Quântico ( $\phi$ )	% NO liberado
1-metilimidazol <sup>a</sup>	0,00689	87,1
Imidazol <sup>a</sup>	0,00315	66,3
Sulfito <sup>b</sup>	0,00182	49,0

a) pH= 2,05 e b) pH = 7,40.

Após irradiação em meio aquoso com luz de  $\lambda = 377$  nm para os íons complexos com L= Imidazol, 1-metilimidazol e sulfito, observa-se nos espectros eletrônicos de tais espécies o surgimento de uma banda no visível em 460 nm atribuída a uma transferência de carga do metal para o ligante do tipo  $\pi^*$  (bpy)  $\rightarrow d\pi$  (Ru). Os resultados indicam que

os valores de rendimento quântico são dependentes do caráter  $\pi$ -receptor ou  $\sigma$ -doador dos ligantes "L", visto que o composto com os ligantes auxiliares L = imidazol e 1-metilimidazol são considerados bons  $\pi$ -receptores apresentaram maiores valores de  $\phi_{NO}$ , já para o composto contendo o ligante sulfito ( $\sigma$ -doador) o rendimento quântico mostrou-se menor.

Realizou-se a análise quantitativa de óxido nítrico utilizando a técnica de Voltametria de Onda Quadrada. Os voltamogramas para os nitrosilo complexos mostram o decaimento do processo referente ao NO<sup>+0</sup> coordenado ao centro metálico, na medida em que a irradiação se processa. Com os valores de corrente de pico máximo e o auxílio de curvas analíticas que representassem cada um dos sistemas foi possível calcular a quantidade de óxido nítrico coordenado ao complexo após 10 minutos de irradiação e, indiretamente, calcular a quantidade liberada do mesmo. Os resultados ( em percentual) obtidos destes cálculos estão representados na Tabela 1. Os resultados corroboram com o cálculo de rendimento quântico indicando de fato a influência que os ligantes auxiliares exercem sobre a interação rutênio e óxido nítrico.

A irradiação dos nitrosilos complexos foi também monitorada por um sensor seletivo (amiNO-700) de óxido nítrico (NO), indicando que a espécie liberada com a irradiação é o NO<sup>0</sup> (espécie ativa no organismo).

### Conclusões

O presente estudo mostra que a irradiação de íons complexos do tipo  $cis$ -[Ru(bpy)<sub>2</sub>L(NO)]<sup>n+</sup>, com luz de  $\lambda = 377$  nm em meio aquoso, leva exclusivamente à liberação do ligante NO<sup>0</sup>. A técnica de voltametria de onda quadrada mostrou ser uma alternativa confiável para a quantificação do óxido nítrico liberado fotoquimicamente para complexos que o fazem de maneira mais lenta.

### Agradecimentos

CNPq, Funcap e CAPES e a UFC

1. J. A. McCleverty, *Chemical Reviews*. **2004**, *104*, 403.
2. D. A. Wink, M. B. Grishan, J. B. Mitchell, P. C. Ford, *Methods in Enzymology*. Editor, Academic Press, California, **1996**.
3. P. K. Lala, C. Chakvorty, *Lancet Oncol*. **2001**, *2*, 149.
4. F. O. N. Silva, S. X. B. Araújo, A. K. M. Holanda, E. Meyer, F. A. M. Sales, I. C. N. Diógenes, I.M. M. Carvalho, Í.S. Moreira, L.G.F. Lopes, *Eur.J. Inorg. Chem.*, **2006**, 2020.