

Nitrosilo Complexos com Corantes: liberação de NO por estímulos fotoquímico, com uso de LED, e eletroquímico

Alanjone Azevedo Nascimento¹ (PG)*, Rogério Paim dos Santos (IC)¹, Elia Tfouni² (PQ), Fábio Gorzoni Doro¹ (PQ), Iuri Muniz Pepe³ (PQ), Zênis Novais da Rocha¹ (PQ)

*e-mail: alan_jone@hotmail.com

1- Instituto de Química – Universidade Federal da Bahia. 2- Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto- USP -Departamento de Química. 3- Instituto de Física - Universidade Federal da Bahia

Palavras Chave: Doador de Óxido Nítrico, Fototerapia, Corantes, Nitrosilo de Rutênio

Introdução

Corantes catiônicos como o azul de metileno (am) e análogos, como o novo azul de metileno (nam), têm sido estudados e empregados como fotossensibilizadores em fototerapias, pois podem absorver luz na janela fototerapêutica (600-1000 nm) com concomitante produção de espécies reativas de oxigênio. Uma limitação é que os mesmos são reduzidos em meio biológico¹. Sabendo que o óxido nítrico (NO) está envolvido em diversos processos fisiológicos e patologias, e que nitrosilo complexos podem liberar NO após estímulo fotoquímico ou eletroquímico², a idéia foi empregar estes corantes sensibilizadores como ligantes a fim de se atingir a janela fototerapêutica. Neste trabalho descreve-se a síntese, caracterização, e estudo das reatividades química, eletroquímica, e, com uso de LEDs como fonte de luz, a fotoquímica, dos complexos *cis*-[Ru(NO)(C)(X-Y)₂](PF₆)₄ (C = am e X-Y = fenantrolina (phen) (A) ou bipyridina (bpy) (B) e C = nam ; X-Y=phen (C) ou X-Y=bpy (D)).

Resultados e Discussão

Os complexos *cis*-[Ru(NO)(C)(X-Y)₂](PF₆)₄ foram sintetizados partindo-se do *cis*-[RuCl₂(X-Y)₂] dissolvido em EtOH/H₂O com adição do corante, seguida de NaNO₂. Após adição de NH₄PF₆, obtém-se o *cis*-[Ru(NO₂)(C)(X-Y)₂](PF₆)₂ (I). Com dissolução de I em MeOH/H₂O e adição de HPF₆, e, em seguida, de NH₄PF₆, isolou-se o *cis*-[Ru(NO)(C)(X-Y)₂](PF₆)₄ (II). Os dados de análise elemental são consistentes com as formulações dos complexos nas formas hidratadas. Nos espectros de UV-Vis dos nitrosilo complexos destacam-se bandas entre 600-660 nm que estão dentro da janela fototerapêutica e são associadas à transição interna ($\pi \rightarrow \pi^*$) do corante. No espectro de IV há sinais característicos dos corantes, $\nu_{C=N}$ 1600 cm⁻¹, bem como sinal entre 1940-1945 cm⁻¹ que por comparação a nitrosilo complexos análogos de configuração *cis*, foi atribuído a ν_{NO} no fragmento {RuNO}⁶. Avaliou-se o equilíbrio em meio aquoso dos complexos nas formas NO e NO₂⁻ coordenados usando as alterações do espectro eletrônico com o pH. Através da formação em pHs maiores de uma banda em torno de 400-450 nm associada à transição $d\pi-Ru(II) \rightarrow \pi^*(NO_2^-)$, phen) foram estimados os valores de pKa, 7,4, 8,0, e 6,2, para A,

C, D, respectivamente. A voltametria de pulso diferencial de II em meio ácido, como ilustrado na Fig. 1, mostra que há ondas catódicas em +125 (A), +240 (B); +226 (C), +238 (D) (mV vs Ag/AgCl) (1c) que por comparação a nitrosilo complexos análogos, foram atribuídas à redução {RuNO}^{6/7} (Eq.1). Há ainda uma onda catódica associada com a redução do corante coordenado (2c), além de outras, em consequência de reduções sucessivas centradas no NO em diferentes formas.

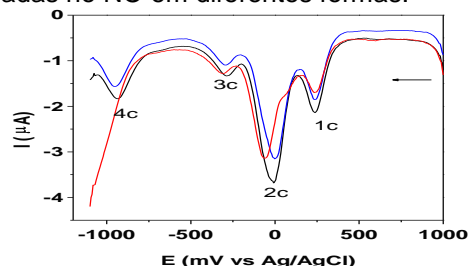
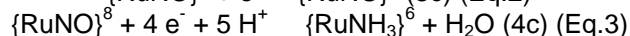
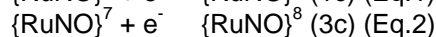
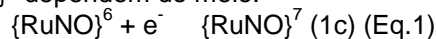


Fig 1- VPD de D Varredura catódica. V = 100 mV s⁻¹. Solução tampão pH=3. Inicial, Q(1e⁻) e Q(6e⁻)

A redução com carga correspondente a um elétron, em meio aquoso resulta na diminuição da corrente em 1c, o que se atribui à liberação de NO. Esta liberação ocorre também por fotólise com LED em 365 nm das soluções de II, de acordo com o aumento da corrente no eletrodo seletivo de NO (meio aquoso) e a diminuição do sinal ν_{NO} no IV (em acetonitrila). A redução com carga correspondente a 6 elétrons, favorece reduções sucessivas a {RuNO}^{6/7}, além da liberação de NO, {RuNO}^{7/8} (Eq. 2) e, em meio ácido, a {RuNH₃}⁶ (Eq.3), o que indica que as reações envolvendo {RuNO}⁶ dependem do meio.



Conclusões

Os resultados sustentam a obtenção do complexo II. Após estímulo eletroquímico ou fotoquímico com uso de LED, II libera NO. Estes resultados associados aos valores de pKa motivam futuros ensaios biológicos.

Agradecimentos

CNPq, FAPESP, FAPESP

¹ Perussi, J. R. *Quim. Nova.* **2007**, *4*, 998.

² Tfouni, E.; Krieger, M.; McGarvey, B. R.; Franco, D. W., *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, *236*, 57.