

Photolibération de monoxyde d'azote (NO) sous irradiation à deux photons de complexes bimétalliques de ruthénium à ligand nitrosyle

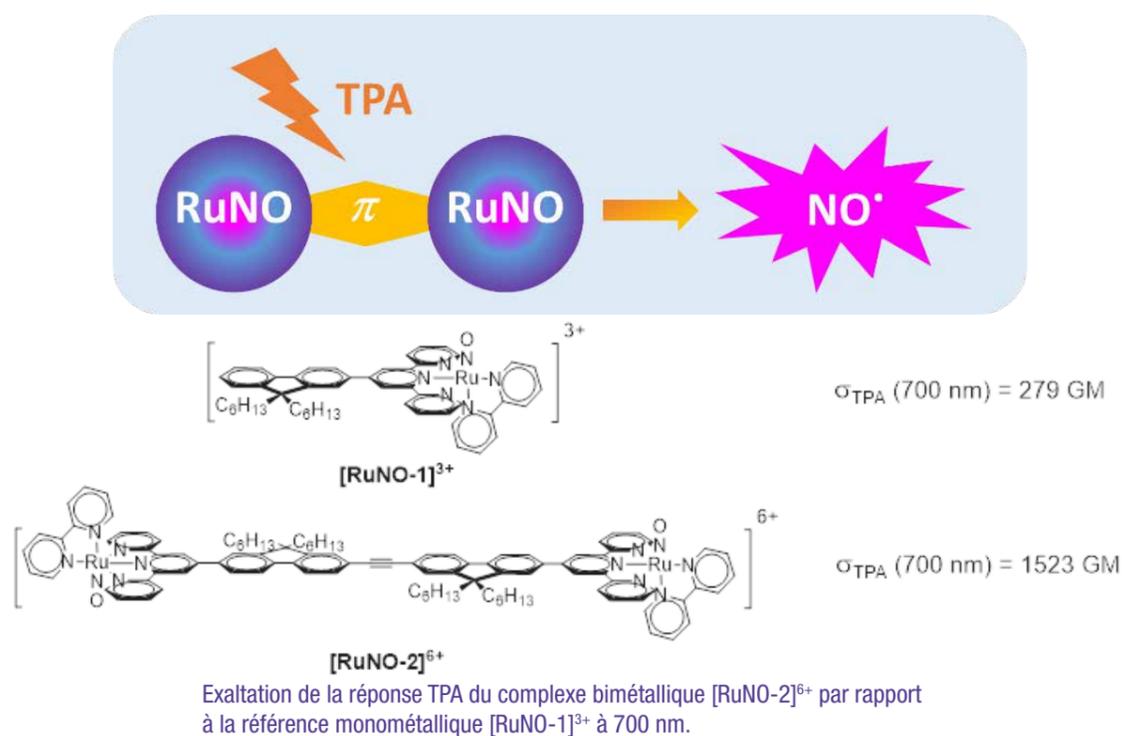
Mots-clés : Complexes bimétalliques de ruthénium à ligand nitrosyle photoréactifs, libération d'agents thérapeutiques, absorption à deux photons

La découverte de l'importance du monoxyde d'azote (NO[•]) en milieu biologique est à l'origine de l'attribution du prix Nobel de médecine en 1998. Depuis cette date, les systèmes donneurs de NO[•] sont activement recherchés, en particulier ceux qui permettent de libérer NO[•] sous irradiation lumineuse, en raison du caractère non invasif de la lumière. Les plus prometteurs sont les complexes de ruthénium à ligand nitrosyle (RuNO) pour lesquels la longueur d'onde (λ) est comprise entre 300 et 500 nm. Comme les tissus biologiques absorbent dans cette gamme de longueur d'onde, le défi consiste à utiliser l'absorption « à deux photons » (TPA), où un photon émis à $\lambda = 300\text{--}500$ nm peut être remplacé par deux photons émis à $\lambda/2$, dans un domaine où les tissus biologiques sont relativement transparents. Au niveau moléculaire, la TPA est quantifiée par la section efficace (σ_{TPA}) exprimée en Goeppert-Mayer (GM).

Les premiers RuNO obtenus dans l'équipe ont été des systèmes donneurs-accepteurs (dipolaires) dans lesquels un fragment fluorène

riche en électrons est relié au nitrosyle accepteur d'électron, par délocalisation électronique. Le complexe [RuNO-1]³⁺ représenté ci-dessous illustre cette approche : il possède une valeur de σ_{TPA} de 279 GM à 700 nm. Diverses modifications structurales obtenues dans l'équipe conduisent au mieux à doubler la valeur de σ_{TPA} , ce qui demeure insuffisant pour accéder à des systèmes applicables. Une avancée significative a été obtenue en 2022 en remplaçant la structure électronique dipolaire par une structure bimétallique quadripolaire (centro-symétrique).

Ainsi, le complexe [RuNO-2]⁶⁺ présente une valeur de σ_{TPA} de 1523 GM à 700 nm, soit plus de 5 fois supérieure à sa référence monométallique. Cet exemple illustre parfaitement qu'un système bimétallique ne doit pas être regardé comme la simple superposition de deux complexes monométalliques accolés. Ces structures, plus sophistiquées que les espèces dipolaires de première génération, représentent une percée significative dans la recherche de donneurs de NO efficaces à deux photons.



Référence

Bimetallic Ruthenium Nitrosyl Complexes with Enhanced Two-Photon Absorption Properties for Nitric Oxide Delivery, Y. Juárez-Martínez, P. Labra-Vázquez, A. Enríquez-Cabrera, A. F. León-Rojas, D. Martínez-Bourget, P. G. Lacroix, M. Tassé, S. Mallet-Ladeira, N. Farfán, R. Santillan, G. Ramos-Ortiz, J.-P. Malval, I. Malfant, *Chem. Eur. J.* **2022**, 28, e202201692 (1-14).

Collaborations

N. Farfán (UNAM, Mexico), G. Ramos (CIO, León), J.P. Malval (Mulhouse).

Financements

CNRS (France), Université Paul Sabatier (COMUE) et Région Midi-Pyrénées, CONACyT (Mexique), LIA-LCMMC (France-Mexique), IRP-CMMC (France-Mexique).

Équipe

Molécules et composites pour l'optique