

## Aspectos químicos, eletroquímicos e fotoquímicos de um doador duplo de óxido nítrico

Denise Santos de Sá<sup>1</sup>(IC), Carlos Daniel Silva da Silva<sup>1</sup>(IC), Adelaide Maria V. Viveiros<sup>1</sup>(PQ), Elia Tfouni<sup>2</sup>(PQ), Zênis Novais da Rocha<sup>1</sup>(PQ)\*

\*e-mail: zenis@ufba.br

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

Palavras Chave: nitrosilos de rutênio, óxido nítrico, fotoquímica, nitrito, fenantrolina

### Introdução

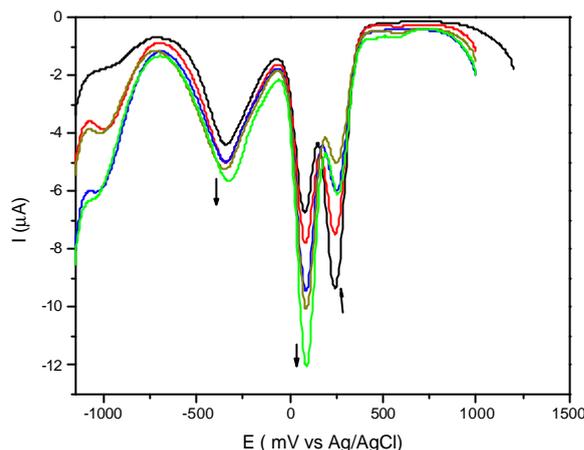
O óxido nítrico desempenha importantes funções em processos fisiológicos e pode se coordenar a metais de transição formando complexos que são fontes geradoras de NO. O conhecimento da química, eletroquímica e fotoquímica de nitrosilo complexos permite modelar compostos potencialmente capazes de serem utilizados na terapia fotodinâmica (TFD), uma forma de terapia neoplásica. Deste modo, este trabalho consiste na síntese do nitrosilo complexo *cis*-[Ru(NO<sup>+</sup>)(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)(phen)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (phen = fenantrolina) e estudo de sua reatividade por técnicas fotoquímicas, eletroquímicas e espectroscópicas na região do ultravioleta visível (UV-Vis) e do infravermelho (IV).

### Resultados e Discussão

O *cis*-[Ru(NO<sup>+</sup>)(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)(phen)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**A**) foi obtido pela mistura de *cis*-[Ru(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(phen)<sub>2</sub>] (**B**), previamente dissolvido em metanol, com ácido clorídrico. No espectro UV-Vis de (**A**) e (**B**) há bandas em 220 e 262 nm atribuídas a transições eletrônicas p? p\* interna dos ligantes. Em analogia aos nitrosilo complexos de Ru(II), a banda em 400 nm (**A**) é atribuída à transferência de carga metal-ligante (TCML), dπ(Ru<sup>II</sup>)→π\*(NO<sup>+</sup>), com contribuição de pelo menos uma outra transição, esta de campo-ligante (d-d).<sup>1</sup> No espectro IV de (**A**), há sinais em: 1639 e 1321 cm<sup>-1</sup>, relacionados com o NO<sub>2</sub><sup>-</sup> coordenado, e em 1936 cm<sup>-1</sup>, correspondente à frequência de estiramento da ligação NO do nitrosilo. A intensidade da banda correspondente ao νNO diminui durante a irradiação com luz branca. No voltamograma de pulso diferencial (VPD) (Figura 1) há uma onda catódica em +240 mV e +90 mV vs Ag/AgCl, com sinais anódicos correspondentes. No VPD do composto (**A**) fotolisado, em meio ácido, observa-se que o sinal em +240 mV diminui de intensidade com o tempo de irradiação na região UV, enquanto que a corrente do sinal em +90 mV aumenta. Um comportamento semelhante foi verificado com aplicação de potencial após o primeiro processo catódico. De acordo com a alteração das ondas catódicas frente à irradiação e à eletrólise, atribui-se o sinal em +240 mV ao processo

NO<sup>+</sup>/NO<sup>0</sup> no *cis*-[Ru(NO<sup>+</sup>)(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)(phen)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, cujo produto *cis*-[Ru(NO)(NO<sub>2</sub>)(phen)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> se converte, em meio ácido, em *cis*-[Ru(NO<sup>+</sup>)(OH<sub>2</sub>)(phen)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (**C**). Neste produto (**C**) a redução do NO<sup>+</sup> ocorre em +90 mV. Além disto, destaca-se no VPD uma onda catódica em -330 mV atribuída ao processo NO<sup>0</sup>/NO<sup>-</sup>.

**Figura 1.** Voltamogramas de pulso diferencial do *cis*-[Ru(NO<sup>+</sup>)(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)(phen)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> em HCl/KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>,



em diferentes tempo de irradiação de luz UV. Velocidade de varredura V = 72mV.s<sup>-1</sup>.

### Conclusões

A coordenação do NO<sub>2</sub><sup>-</sup> e do NO<sup>+</sup> ao Ru(II) no complexo (**A**) foi confirmada através de dados espectroscópicos e eletroquímicos. A redução eletroquímica e fotoquímica do NO<sup>+</sup> coordenado resultou na liberação de NO e formação do *cis*-[Ru(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(phen)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, tendo como prováveis intermediários do processo os complexos *cis*-[Ru(NO<sup>+</sup>)(NO<sup>0</sup>)(phen)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup> e *cis*-[Ru(NO<sup>+</sup>)(OH<sub>2</sub>)(phen)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup>. Assim (**A**) pode atuar, após redução, como um doador de duas moléculas de NO.

### Agradecimentos

CNPQ, CAPES, FAPESP e PIBIC

<sup>1</sup>Tfouni ,E.; Kreiger, M.; McGarvey, B. R.; Franco, D. W .*Coordination Chemistry Reviews* **2003**, 236, 57