

Síntese, caracterização e estudo fotoquímico na liberação do óxido nítrico no complexo *cis*-[Ru(bpy)₂ImN(μ-4,4'-bpy)Ru(bpy)₂NO](PF₆)₅

Jefferson Saraiva Ferreira* (PG), João Paulo C. do Nascimento (IC), Arquimedes M. Oliveira (PG), Francisco Ordelei N. da Silva (PG), Ícaro de S. Moreira (PQ) e Luiz Gonzaga de F. Lopes (PQ)

Departamento de Química Orgânica e Inorgânica – Universidade Federal do Ceará – Cx. Postal 12200 CEP – 60455-960 Fortaleza-Ce, *jeffquimica@gmail.com

Palavras Chaves: Rutênio, óxido nítrico, fotoquímica.

Introdução

O grande desafio presente no estudo químico do NO é o desenvolvimento de compostos que possam atuar como doadores de NO (óxido nítrico) em sistemas biológicos, uma vez que essa molécula atua em uma diversidade de processos fisiológicos¹. Estudos indicam a hipótese de que compostos de coordenação bastante conjugados podem ser utilizados para deslocar o máximo da absorção, pois para elevados comprimentos de onda os tecidos humanos são transparentes². Neste sentido, utilizou-se um complexo binuclear de rutênio com ligante N-heterocíclico, além de um ligante que funcione como ponte na comunicação entre os dois centros metálicos, desencadeando eletronicamente uma provável liberação do grupo NO do complexo.

Resultados e Discussão

O complexo binuclear, foi sintetizado pela combinação equivalente molar dos monômeros *cis*-[Ru(bpy)₂ImN(H₂O)](PF₆)₂ e *cis*-[Ru(bpy)₂4,4'-bpyNO₂](PF₆)₂ na presença do ácido trifluoracético.

Dados de análise elementar Cal.: C: 35,25; N:10,09; H: 2,38; Exp.: C: 36,20; N: 10,58; H: 2,89. O espectro na região do infravermelho mostrou uma banda característica em 1949 cm⁻¹, referente ao estiramento da ligação NO⁺.

Através de espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e do visível, podemos observar uma banda em 256 nm ($\pi^* \leftarrow \pi$) atribuída a transição no ligante bipyridina, e duas bandas em 330 e 450 nm atribuídas à transferência de carga $\pi^* (\text{bpy}) \leftarrow d\pi (\text{Ru})$, referentes ao centro metálico ligado ao ligante imidazol.

O voltamograma cíclico para o complexo binuclear apresentou dois processos mais positivos com relação aos complexos precursores, com E_{1/2} = 340 e 900 mV, Ag/AgCl, referentes aos pares redox NO⁺⁰ e Ru^{III/II}, conferindo uma maior estabilidade ao centro metálico.

O comportamento fotoquímico do íon complexo proposto foi investigado em metanol. A figura 1 ilustra os espectros eletrônicos onde a solução do íon complexo foi submetida à irradiação em luz branca em função do tempo. Observou-se que a partir de 1

minuto, ocorreu o surgimento de uma banda mais pronunciada, em torno de 455 nm, atribuída a transferência de carga $\pi^* (\text{bpy}) \leftarrow d\pi (\text{Ru})$, sugerindo a redução e a liberação do ligante NO da esfera de coordenação e em consequência a entrada de uma molécula de solvente.

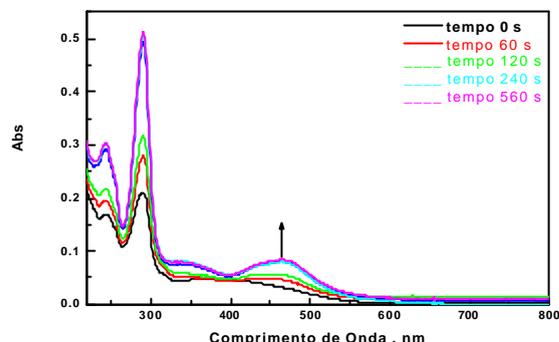


Figura 1 - Espectros eletrônicos correspondentes a fotólise em metanol do íon complexo *cis*-[Ru(bpy)₂ImN(μ-4,4'-bpy)Ru(bpy)₂NO]⁵⁺, em luz branca.

O comportamento fotoquímico do complexo binuclear também foi investigado no estado sólido, onde a amostra foi submetida à luz branca em pastilhas de KBr. A partir de 30 minutos de irradiação, verificou-se que houve uma diminuição da banda em 1949 cm⁻¹, referente ao estiramento NO⁺, devido à reação fotoquímica sofrida pelo ligante.

Conclusões

Os resultados de microanálise corroboram com a fórmula esperada para o complexo binuclear. Os estudos de fotólise realizados através de espectroscopia eletrônica e espectroscopia na região do infravermelho sugerem a formação do aquo-complexo, estabelecido pela substituição do ligante NO por uma molécula de água.

Agradecimentos

UFC, CAPES e CNPq.

¹ M.J. Clarke, J.B. Gaul, Structure and Bonding, 1993. 81: p. 144.

² P. C. Ford, J. Bourassa, K. Miranda, B. Lee, I. Lorkovic, S. Boggs, s. Kudo, I. Laverman, *Coordination Chemistry Reviews*, **1998**. 171: p.185.