

Comportamento eletroquímico do doador de óxido nítrico [Ru(NO)(NO₂)pc]

Zênis Novais da Rocha (PQ)^{*1}, Denise Santos de Sá (PG)¹, Carlos Daniel Silva da Silva(PG)¹, Elia Tfouni (PQ)², Roberto Santana da Silva(PQ)^{2,3}

e-mail:zenis@ufba.br

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

Palavras Chave: ftalocianina, rutênio, óxido nítrico.

Introdução

Nitrosilo complexos de rutênio constituem uma classe de compostos que podem atuar *in vivo* como doadores de óxido nítrico (NO), molécula que apresenta diferentes funções nos processos fisiológicos. A reatividade do NO coordenado, avaliada pelos potenciais redox, nucleofilicidade e velocidade de desprendimento, pode ser modulada pela alteração dos ligantes axiais L ou equatoriais em *trans*-[RuL(NO)(A₄) (A₄ = ligante tetradentado ou 4 NH₃ ou 2,2-bipiridina)¹. Neste contexto, foi avaliado o comportamento eletroquímico do complexo [Ru(NO)(NO₂)pc] (pc = ftalocianina) e trabalhos futuros visam o estudo da série [Ru(NO)(L)(pc)] (L = aminoácido).

Resultados e Discussão

O mecanismo de eletrodo do complexo [Ru(NO)(NO₂)pc] (I) foi investigado em solução de diclorometano e hexafluorofosfato de tetrabutilamônio. A célula eletroquímica consistiu de três eletrodos, sendo que o de trabalho e auxiliar foram de platina e o de referência (padrão interno ferroceno (+0,43 V vs Ag/AgCl)) foi de Ag/AgCl. Os complexos I ($\lambda_{\text{máx}} = 680 \text{ nm}$) e [Rupc] ($\lambda_{\text{máx}} = 640 \text{ nm}$) (precursor de I), foram obtidos como descrito na literatura³. O perfil do voltamograma de pulso diferencial (VPD) de I na faixa de +1,00 a -1,20 V vs Ag/AgCl se encontra na figura 1 (curva A). Verificam-se picos catódicos de -0,3 a -1 com sinais anódicos correspondentes e ambos ausentes no VPD do precursor [Rupc] (curva B). Em geral os complexos nitrosilos de rutênio apresentam uma labilização do NO após a redução do NO⁺. O VPD de I, após aplicar potencial de -0,8V vs Ag/AgCl, apresenta um aumento no número de sinais na faixa de 0,0 V a -1,0 V, com o aparecimento de sinais em -0,76 V e -0,54 V vs Ag/AgCl, inexistentes antes da eletrólise. O mecanismo de eletrodo apresenta uma seqüência de reações químicas (eq 1-3)

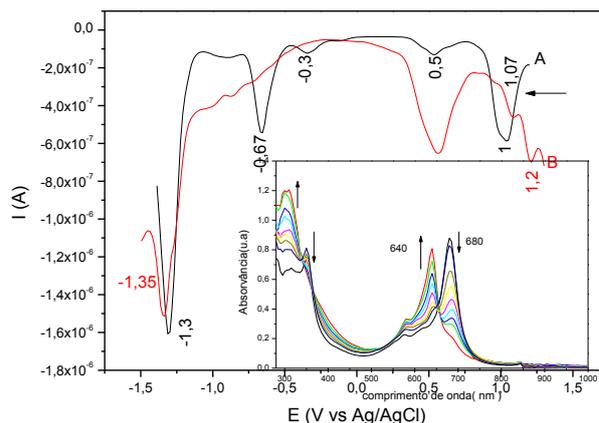
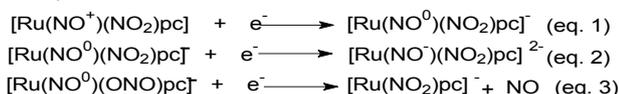


Figura 1- VPD de I (varredura catódica) dos complexos I (curva A) e [Ru(pc)] (curva B) $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em CH₂Cl₂. V = 15 mV s⁻¹ (Fig-interna : Alteração espectroscópica do I $6,52 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ durante a eletrólise a -0,85 V (1^a etapa) e (-0,65 V) (2^a etapa).

Os espectros eletrônicos (figura 1-interna) e vibracionais foram registrados em diferentes tempos de eletrólise, no sentido de buscar informações relativas às espécies formadas no decorrer do processo. As alterações foram pertinentes com a possibilidade de formação de intermediários e do produto indicado na equação 3, [Ru(NO₂)(pc)]⁻, que é convertido em [Ru(NO⁺)pc], o qual após redução resulta na liberação do NO.

Conclusões

O mecanismo de eletrodo ilustra que I libera NO após redução do NO⁺ e apresenta uma seqüência de reações químicas que resulta como produto final o complexo precursor [Rupc].

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPESP

- ¹ a) Gorelsky, S.J.; da Silva, S.C.; Lever, A.B.P.; Franco, D.W.; *Inorg.Chim.Acta*, **2000**, 300, 698. b) Tfouni, E.; Krieger, M.; McGarvey, B.R.; Franco, D.W. *Coord.Chem.Rev.* **2003**, 236, 57. c) Saaia, M.G.; R.S.; *Trans.Metal Chem.* **2003**, 28, 254. ³a)-Rocha, Z.N.; Lima, R.G.; Doro, F.G.; Tfouni, E., Silva, R.S. *Inorg.Chem.Commun.* 2008, 11, 737. b)-Hanack, M., Kamenzin, S.; Kamenzin, C.; Subramanian, L. R. *Synth. Met.* **2000**, 110, 93.