

# Síntese, Caracterização e Reatividade Fotoquímica do complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>(μ-4,4'-bpy)Ru(bpy)<sub>2</sub>(NO)](PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub>.

Francisco O. N. da Silva (PQ)\*, Nayara S. F. Soares (IC), Manuela C. L. Cândido (PG), e Luiz G. de F. Lopes (PQ)

Departamento de Química Orgânica e Inorgânica - Universidade Federal do Ceará, Cx. Postal 6021 cep 60455-960 Fortaleza, CE \*[ordeleisilva@yahoo.com.br](mailto:ordeleisilva@yahoo.com.br)

Palavras Chave: óxido nítrico, Rutênio e fotoquímica.

## Introdução

A Terapia Fotodinâmica visa à destruição localizada do tecido vivo anormal mediante sua necrose ou inviabilização, assim como também a desativação de vírus, destruição de bactérias e fungos<sup>[1,2,3]</sup>. O NO<sup>0</sup> (óxido nítrico) é um radical diatômico cuja pesquisa de suas propriedades bioquímicas o revelou como agente indispensável em vários processos vitais<sup>[2]</sup>. Os efeitos do NO<sup>0</sup> dependem da sua concentração local. Como exemplo, altas concentrações de NO<sup>0</sup> podem resultar na formação de espécies óxido nitrogênio reativas (reactive nitrogen oxide species – RNOS) mediadoras de morte celular<sup>[3]</sup>. O desenvolvimento de compostos capazes de liberar o óxido nítrico através da luz visível é de grande interesse<sup>[4]</sup>. Neste trabalho, apresentamos a síntese, caracterização e reatividade fotoquímica do complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>(μ-4,4'-bpy)Ru(bpy)<sub>2</sub>(NO)](PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub>.

## Resultados e Discussão

A síntese do complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>(μ-4,4'-bpy)Ru(bpy)<sub>2</sub>(NO)](PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub> foi realizada a partir do aquo-complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>(μ-4,4'-bpy)Ru(bpy)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>. Este foi dissolvido em acetona e submetido a um borbulhamento constante de NO(g) por 3 horas, sendo o nitrosilo-complexo formado, precipitado com NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> e etanol.

No voltamograma cíclico de uma solução aquosa de NaTFA 0,1 Mol/L, contendo o íon complexo binuclear apresentou dois processos mais positivos com relação aos complexos precursores, com E<sub>1/2</sub>= 370 e 728 mV, Ag/AgCl, referentes aos pares redox NO<sup>+0</sup> e Ru<sup>III/II</sup>, conferindo uma maior estabilidade ao centro metálico. O espectro eletrônico de absorção no UV visível, realizado em meio aquoso de NaTFA 0,1 mol/L, apresentou 2 bandas em 243 e 290 nm referentes à transição interna do ligante bipyridina (π → π\*(bpy)), e duas bandas em 330 e 455 nm atribuídas à transferência de carga π\*(bpy) → dπ(Ru), referentes ao centro metálico ligado ao ligante sulfito. O espectro vibracional na região do infravermelho do complexo apresentou uma banda de absorção referente ao (NO) em 1945 cm<sup>-1</sup>. Este valor é coerente com o caráter NO<sup>+</sup> para o óxido nítrico.

Com o intuito de observar a liberação de óxido nítrico, foi realizado o acompanhamento

espectroscópico da irradiação em 450 nm de uma solução aquosa de NaTFA 0,1 mol/L, contendo o íon complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>(μ-4,4'-bpy)Ru(bpy)<sub>2</sub>(NO)]<sup>3+</sup>. Nos espectros eletrônicos (Fig.1) observa-se o aumento na intensidade da banda em 460 nm, sugerindo a redução e a liberação do ligante NO da esfera de coordenação e em consequência a entrada de uma molécula de solvente.

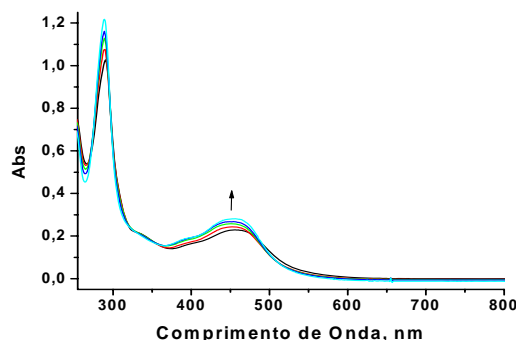


Fig. 1 Espectros eletrônicos correspondentes a irradiação em 450 nm do íon complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>(μ-4,4'-bpy)Ru(bpy)<sub>2</sub>(NO)]<sup>3+</sup>, em NaTFA 0,1 mol/L, pH = 3,2.

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 1945 cm<sup>-1</sup>, referente ao estiramento NO<sup>+</sup>, devido à reação fotoquímica sofrida pelo ligante.

## Conclusões

Os dados de infravermelho indicam que o NO está coordenado ao centro metálico na sua forma NO<sup>+</sup> (ν<sub>NO</sub> = 1945 cm<sup>-1</sup>). 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

Agradecemos as agências financiadoras CNPq, Funcap e CAPES e a UFC

1. G. W. Stochel, E. Kulis, Z. Stasicha, Coord. Chem. Rev., 1998, 171: p.203.
2. P. Wolf, R. Fink-Puches, L. Cerroni, H. Kerl, J. Am. Acad. Derm., 1994, 31: p.678.
3. F.W. Van der Meulen, K. Ibrahim, H.J.C.M. Sterenborg, L.V. Alphen, A. Maikoe, J. Dankert, J. Photochem. Photobiol., 1997, B40: p.204.
4. McCleverty, J. A., Chem. Rev. 2004, 104, 403.