

## Imobilização de nitrosilo complexos do tipo *cis*-[Ru(NO)(NO<sub>2</sub>)(X-Y)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> em matriz de sílica utilizando processo sol-gel.

Rochelane B. Marques<sup>1</sup> (IC), Denise S. Sá<sup>2,3</sup> (FM,PG)\*, Zênis N. da Rocha<sup>1</sup> (PQ), Elia Tfouni<sup>4</sup> (PQ), Fabio G. Doro<sup>1</sup> (PQ). \*e-mail: quimicadssa@hotmail.com

1. Depto. de Química Geral e Inorgânica, Instituto de Química – UFBA, Salvador, BA. 2. Depto. de Administração e Tecnologia de Processos Industriais e Químicos – IFBA, Salvador, BA. 3. Depto. de Química Orgânica e Inorgânica – UFC, Fortaleza, CE. 4. Depto de Química – FFCLRP-USP, Ribeirão Preto, SP.

Palavras Chave: rutênio, nitrosilo, sol-gel.

### Introdução

A imobilização de espécies químicas capazes de liberar óxido nítrico (NO) em matrizes sólidas tem sido utilizada como estratégia para a obtenção de materiais para potenciais aplicações biológicas<sup>1</sup>. Neste sentido, a imobilização de nitrosilo complexos em matriz de sílica surge como uma possível alternativa para obtenção de materiais capazes de liberar NO através da irradiação com luz e/ou redução (química ou eletroquímica)<sup>2</sup>. Neste trabalho é relatada a imobilização dos nitrosilo complexos *cis*-[Ru(NO)(NO<sub>2</sub>)(X-Y)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, onde X-Y = 2,2'-bipiridina (bpy) (I) ou *o*-fenantrolina (phen) (II) em matriz de sílica, visando obter sistemas capazes de liberar NO de forma controlada e localizada.

### Resultados e Discussão

Os complexos I e II foram imobilizados utilizando-se o processo sol-gel. Sob agitação magnética, 2,5 mL de tetraetoxisilano, 0,5 mL de água desionizada e 2 mL de álcool etílico foram misturados e, em seguida, 21 mg do complexo dissolvido em 1 mL de acetonitrila foram adicionados à mistura. Por fim, 0,2 mL de solução de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> foram adicionados e a mistura foi mantida sob agitação por 1 h. Transferiu-se a amostra na forma de sol para uma placa de petri para gelificação e secagem por 24 h à temperatura ambiente. Os materiais resultantes foram caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) e por voltametria de pulso diferencial (VDP) (Tabela 1).

Tabela 1. Dados de caracterização dos complexos I e II imobilizados e não imobilizados

		E <sub>pc</sub> <sup>a</sup>	v(NO)
imobilizado	I	+98 <sup>b</sup>	1922 <sup>d</sup>
	II	+105 <sup>b</sup>	1944 <sup>d</sup>
não imobilizado	I	+210 <sup>c</sup>	1948 <sup>e</sup>
	II	+230 <sup>c</sup>	1936 <sup>e</sup>

<sup>a</sup>potencial de pico catódico para {RuNO}<sup>6/7</sup> (mV vs Ag/AgCl). <sup>b</sup>eletrodo de pasta de grafite. <sup>c</sup>solução KCl/HCl (pH = 1). <sup>d</sup>pastilha automontada. <sup>e</sup>em KBr.

A diferença nos valores de E<sub>pc</sub> para o processo {RuNO}<sup>6/7</sup> entre os complexos não imobilizados e imobilizados sugere uma influencia da matriz ou a

ocorrência de reações químicas durante o processo de imobilização. No entanto, como observado para outros nitrosilo complexos, a imobilização parece não alterar significativamente suas propriedades químicas<sup>2</sup>. Dado à semelhança entre os valores de E<sub>pc</sub> obtidos para os complexos imobilizados e àqueles dos complexos do tipo *cis*-[Ru(NO)(OH<sub>2</sub>)(X-Y)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup> (bpy = +70 mV e phen = +90 mV) em solução, é possível que estas espécies sejam formadas durante a imobilização. A liberação de NO dos materiais foi investigada por estímulo eletroquímico e fotoquímico. Após eletrólise foi observado um decréscimo da intensidade da corrente do sinal catódico atribuída ao processo {RuNO}<sup>6/7</sup>. Durante a irradiação com luz (LED 404 nm), além do referido decréscimo da intensidade, foi observada diminuição do v(NO). Esses resultados sugerem a liberação de NO dos materiais. Quando os complexos I e II não imobilizados foram irradiados (LED 404 nm), observou-se um deslocamento do v(NO) para menor energia concomitante com alterações na região de 1430 cm<sup>-1</sup> e 1330 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>as</sub> e ν<sub>sim</sub> do NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, respectivamente), o que é consistente com a isomerização do NO<sub>2</sub><sup>-</sup> para ONO<sup>-</sup>. Tal comportamento não foi observado para os complexos imobilizados, indicando a formação de outras espécies durante o processo de imobilização.

### Conclusões

A caracterização dos materiais obtidos indica a presença de espécies contendo o centro {RuNO}<sup>6</sup>. Os dados de VPD sugerem a formação dos complexos *cis*-[Ru(NO)(OH<sub>2</sub>)(X-Y)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup> durante a imobilização, mas estudos adicionais são necessários para compreensão das diferenças observadas. Os materiais obtidos mostraram-se capazes de liberar NO por irradiação com luz e redução, podendo potencialmente ser utilizados para a liberação controlada e localizada de óxido nítrico.

### Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPESB, FAPESP, IFBA.

<sup>1</sup>Hetrick E.M.; Schoenfish M.H. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 780.

<sup>2</sup>Tfouni E., Doro, F.G.; Gomes, A.J.; da Silva, R.S.; Metzker, G.; Benini, P.G.Z.; Franco, D.W. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 355.