



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



“Nitrosilo complexos com corantes fenotiazinicos: uma estratégia de produção de óxido nítrico através de estímulo eletroquímico e fotoquímico visando aplicação em fototerapia”

Alanjone Azevêdo Nascimento

Dissertação submetida à coordenação do curso de pós-graduação em química da Universidade Federal da Bahia, como parte das exigências para obtenção do título de mestre em Química.

Salvador, Bahia

Junho, 2013



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



***“Nitrosilo complexos com corantes
fenotiazinicos: uma estratégia de produção de óxido
nítrico através de estímulo eletroquímico e
fotoquímico visando aplicação em fototerapia”***

Mestrando: Alanjone Azevêdo Nascimento

Orientadora: Zênis Novais da Rocha

Coorientador: Fábio Gorzoni Doro

**Dissertação submetida à coordenação
do curso de pós-graduação em química da
Universidade Federal da Bahia, como parte
das exigências para obtenção do título de
mestre em Química.**

Salvador, Bahia

Junho, 2013

MENSAGEM

“As pessoas vivem apegadas àquilo que traduzem como correto e verdadeiro, assim elas definem a realidade. Mas o que significa o correto e o verdadeiro? Meramente conceitos vagos e subjetivos... A realidade deles pode muito bem ser uma miragem. Podemos considerar que todos simplesmente vivem em seu próprio mundo, amarrados e cegados por suas crenças, não acha?!”

(Itachi Uchiha personagem fictício da série e anime e mangá Naruto criada por Masashi Kishimoto.)

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Maria Eliene, mulher que esbanja alegria por onde passa, responsável por minha base familiar, por eu chegar onde estou e ser quem sou com bastante orgulho, com todas as preocupações do mundo, mas sempre abençoando e apoiando todas as minhas decisões, e me ajudando seja como for, sem medir esforços. Te amo, mainha!

À Olívia Azevêdo, minha irmãzinha caçula, hoje uma mulher, inteligente, perspicaz, que tenho muito orgulho e tenho certeza que será uma grande profissional, bem sucedida, pela compreensão e preocupação, sempre presente nos momentos que preciso. Te amo, vinha!

À Olívia Bastos, meu anjo, que hoje compartilhamos um lar, dando um passo a mais no nosso relacionamento, o fortificando cada vez mais, passo este que foi crucial para podermos nos dar com as angustias, inquietações, ao tocar nossos projetos de mestrado, trocando carinhos, conselhos, fazendo planos, levantando um o astral do outro, tendo um ao outro sempre por perto, para o que der e vier. Te amo, viu?!

À Dona Gilca, mãe de Olívia Bastos, hoje minha esposa, por abençoar nosso amor e a construção de nosso lar, algo que foi imprescindível, do ponto de vista emocional, para finalizarmos o nosso projeto de mestrado, pelas orações que fez por nós.

À Danilo França, meu cunhado, intrépido, sincero, que agora tenho como amigo, e sua família adorável, que compartilharam momentos muito felizes, e que torcem por mim.

À Professora Zênis Novais, minha orientadora, minha Pró como costume chamar, uma legítima mãe acadêmica, uma queridíssima amiga que desejo guardar para sempre, cujo conhecimento e benevolência são imensuráveis, uma das pouquíssimas pessoas e a principal que não me faz trocar a graduação e o mestrado na UFBA por nenhum curso de nenhum lugar do mundo, pois estou

realizado com o profissional que sou, tanto nos meus princípios como nas minhas competências. Obrigado pró, por tudo!!!

À Professora Adelaide Vieira, “prozinha” como costume chamar, exemplo de sabedoria, paciência, discernimento e simplicidade, a considero como mãe, pelas preocupações, conselhos, exigência e auxílio em tudo que eu precisasse.

Ao Professor Fábio Doro, dedicado, centrado, sua colaboração e contribuições foram indispensáveis, sempre pronto para ajudar, seja cientificamente ou pessoalmente, aconselhando ou metendo a mão na massa, com amplas discussões em químicas, um verdadeiro pai acadêmico, que tenho como um bom amigo.

Os professores Marcos Malta e Eliana Midori, os quais tem o papel fundamental de participar da banca de defesa de dissertação, contribuir neste trabalho que viemos desenvolvendo, e avaliar minha capacitação profissional.

Ao quisto Prof. Elia Tfouni, profissional respeitado e conceituado pelos profissionais na área de química de coordenação, o qual tive oportunidade de conhecer e que desde a iniciação científica, sempre deu contribuições valiosas nos trabalhos, principalmente nos anais de congressos.

Aos Professores Frederico Guaré e Elisângela Boffo, e o Téc. Heiter, pessoas que tenho enorme respeito, pelos esforços nas análises de ressonância magnética nuclear.

Ao Professor Marcus Vinícius, ao qual tenho grande admiração, por ceder os filmes finos de semicondutor e pelo auxílio nas análises de espectroscopia de espalhamento Raman, como também aos seus alunos.

Ao Professor Iuri Pepe por colaborar com seu engenhoso sistema de LED para os estudos fotoquímicos.

Ao Professor Kleber Queiroz, o qual prezo bastante, e que transmitiu conhecimento essenciais na disciplina da Pós-graduação, minicurso e em vários outros momentos

proporcionou discussões em química de relevância que somou em meu aprendizado.

À Professora Renata Galvão, a qual tenho estima, pelo auxílio no início do projeto e ter dado oportunidade a minha irmã de conhecer a pesquisa.

Ao Professor Petronílio Cedraz, ao qual tenho enorme carinho e sempre propiciou discussões em química que agregaram em meu conhecimento, e arrancou vários momentos de descontração quando passava no laboratório e contava uma das inúmeras de suas piadas e/ou histórias.

Aos Professores Arthur Mascarenhas e Jorge David, aos quais tenho grande consideração e que transferiu conhecimento de suma importância nas disciplinas Pós-graduação.

Aos funcionários do Instituto de Química, Jô, Wilson, Nice, Michel, pessoas ótimas, de grande carisma, que tenho muito apreço e que sempre me ajudaram quando precisei.

Aos estudantes do Grupo de Pesquisa em Química de Coordenação, Rogério, Camila, Leandro, Rafael, Rodrigo, Roger, Viviane, todos prestativos, sempre me ajudaram quando precisei, compartilharam momentos de alegria, conseqüentemente, proporcionando boas condições de trabalho, convívio, e discussões em química, tendo-os agora como amigos, com ênfase a Rogério e Camila, que tive oportunidade de acompanhar de perto os trabalhos de iniciação científica, passar um pouco mais do meu conhecimento, e aprender com eles e junto com eles, e hoje são amigos mais próximos.

Aos estudantes do laboratório 209, sempre dispostos a ajudar, principalmente a Roberto, por um maior tempo de convívio, pelas brincadeiras descontraídas.

À Marcelo, a qual só tinha contato em momentos de comemorações, comendo pizza, mas ao longo desse tempo se tornou mais próximo, e tive a oportunidade de conhecer a boa pessoa e bom profissional que ele é.

À Denilson, pessoa inteligível de índole inquestionável, com quem pude aprender com seus questionamentos e compartilhar um pouco do que sabia.

À Ernani, um novo, mas já grande amigo, sensível, que compartilhou momentos difíceis nesta jornada, mas também momentos de muita alegria e muitas vitórias.

À Carlos e Denise, casal sintonizadíssimo, minha referência de profissionalismo, competência, sensibilidade, humildade, humanidade, amigos daqueles para qualquer hora, não há como medir, portanto, mencionar aqui, tudo que fizeram e fazem para me ajudar em assuntos de ordem profissional ou pessoal.

À Afrânio, pessoa querida e irreverente, pelo abstract.

Aos homéricos e velhíssimos amigos que considero praticamente irmãos, Emerson e Cleiton, e as suas respectivas famílias as quais tenho muito apreço e que torcem muito por mim.

SUMÁRIO

RESUMO.....	i
ABSTRACT	iii
ABREVIATURAS.....	v
1. INTRODUÇÃO	1
Importância biológica do NO	5
Reatividade dos nitrosilo complexos	6
Os corantes	9
Imobilização dos nitrosilo complexos	13
2. OBJETIVOS	15
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	18
3.1. Medidas Espectrocópicas.....	19
3.1.1 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível.....	19
3.1.2. Espectroscopia na região do infravermelho	19
3.1.3. Espectroscopia de espalhamento Raman	19
3.1.4. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ¹ H.....	20
3.2. Medidas Eletroquímicas	20
3.2.1. Medidas de pH	20
3.2.2. Voltametria de Pulso Diferencial.....	20
3.2.3. Eletrólise.....	21
3.2.4. Determinação amperométrica de óxido nítrico	21
3.3. Análise elementar.....	22
3.4. Medidas de pK _a	22
3.5. Fotoquímica.....	22
3.6. Tratamento da acetonitrila.....	23
3.7. Limpeza dos filmes de FTO.....	23
3.8. Tampão Britton-Roninson.....	23
4. PROCEDIMENTO DE SÍNTESE DOS COMPLEXOS E IMOBILIZAÇÃO	24

4.1. Síntese do <i>cis</i> -[RuCl ₂ (X-Y) ₂]:.....	24
4.2. Síntese do <i>cis</i> -[RuNO ₂ (corante)(X-Y) ₂](PF ₆) ₂ :	24
4.3. Síntese do <i>cis</i> -[RuNO(corante)(X-Y) ₂](PF ₆) ₄ :	25
4.4. Imobilização do <i>cis</i> -[RuNO(corante)(X-Y) ₂](PF ₆) ₄ :	25
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
5.1. Síntese	27
5.2. Caracterização dos complexos	31
Análise elementar	31
Espectroscopia na região do UV-vis dos nitrosilo complexos em solução	32
Espectroscopia na região do infravermelho dos nitrosilo complexos	39
Espectroscopia Raman dos nitrosilo complexos.....	46
Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ¹ H dos nitrosilo complexos	55
Reatividade dos nitrosilo complexos frente à água	59
Eletroquímica dos nitrosilo complexos em solução aquosa.....	63
Fotoquímica acompanhada via espectroscopia na região do infravermelho dos nitrosilo complexos em acetonitrila com LED azul	71
Fotoquímica acompanhada via eletrodo seletivo à óxido nítrico dos nitrosilo complexos em água com LED azul	76
Síntese dos materiais contendo os complexos.....	79
Espectroscopia na região do UV-vis dos materiais contendo os nitrosilo complexos (pó e filme) ...	79
Espectroscopia Raman dos materiais contendo os nitrosilo complexos (pó e filme).....	84
Espectroscopia na região do infravermelho dos materiais contendo os nitrosilo complexos (pó)...	87
Eletroquímica dos materiais contendo os nitrosilo complexos (pó e filme)	89
Fotoquímica acompanhada via espectroscopia na região do infravermelho dos materiais contendo os nitrosilo complexos (pó) com luz branca	92
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	94
7. REFERÊNCIAS.....	96

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama de energia dos Orbitais Moleculares do grupo NO na forma de NO ⁺	1
Figura 2 - Representação da ligação M-NO: NO doa par de elétrons para M formando ligação σ (azul) e se M for ácido de Lewis mole, retrodoa densidade eletrônica para NO formando a ligação π (verde).	2
Figura 3 – Diagrama de energia dos Orbitais Moleculares simplificado de um nitrosilo complexo do tipo {MNO} ⁶ octaédrico [ENEMARK e col, 1974].....	3
Figura 4 - Representação esquemática da transição eletrônica entre os orbitais do metal e dos ligantes, nos complexos.....	8
Figura 5 – Diagrama de Jablonski simplificado para corantes.	10
Figura 6 – Estrutura básica de um corante fenotiazínico. Se os grupos R, R ¹ , R ² e R ³ forem metilas, trata-se do azul de metileno.....	11
Figura 7 – Estrutura do novo azul de metileno (nome comercial)	11
Figura 8 - Estrutura do complexo com AM coordenado ao Hg(II) obtido por Raj e colaboradores, 2007.....	12
Figura 9 – Estruturas dos alcoxissalanos.....	14
Figura 10 – Estruturas propostas para os complexos de formulação.....	15
Figura 11 – Espectros na região do UV/Vis durante a síntese do <i>cis</i> -[RuNO ₂ (nam)(phen) ₂](PF ₆) ₂ : <i>cis</i> -[RuCl ₂ (phen) ₂] (rosa), <i>cis</i> -[RuCl ₂ (phen) ₂] + NAM (preto), <i>cis</i> -[RuCl ₂ (phen) ₂] + NAM + nitrito (azul); em etanol/água.	30
Figura 12 - Espectros na região do UV-vis do AM (vermelho) e NAM (preto) em pH = 3,0.	33
Figura 13 - Espectros na região do UV-vis do <i>cis</i> -[RuNO(am)(phen) ₂](PF ₆) ₄ em pH = 3,0 (preto) e do <i>cis</i> -[RuNO ₂ (am)(phen) ₂](PF ₆) ₄ em pH=9,0 (vermelho)	33
Figura 14 - Espectros na região do UV-vis do <i>cis</i> -[RuNO(am)(bpy) ₂](PF ₆) ₄ em pH = 3,0 (vermelho) e do <i>cis</i> -[RuNO ₂ (am)(bpy) ₂](PF ₆) ₄ em pH = 9,0 (preto)	34
Figura 15 - Espectros na região do UV-vis do <i>cis</i> -[RuNO(nam)(bpy) ₂](PF ₆) ₄ em pH = 3,0 (preto) e do <i>cis</i> -[RuNO ₂ (nam)(bpy) ₂](PF ₆) ₄ em pH = 9,0 (vermelho)	34
Figura 16 - Espectros na região do UV-vis do <i>cis</i> -[RuNO(nam)(phen) ₂](PF ₆) ₄ em pH = 3,0 (vermelho) e do <i>cis</i> -[RuNO ₂ (nam)(phen) ₂](PF ₆) ₄ em pH = 9,0 (azul)	35

Figura 17 - Espectro na região do infravermelho do <i>AM</i> (preto) e <i>NAM</i> (vermelho) em KBr.	39
Figura 18 - Espectros na região do infravermelho do <i>cis</i> -[RuNO(am)(phen) ₂](PF ₆) ₄ (vermelho) e do <i>cis</i> -[RuNO ₂ (am)(phen) ₂](PF ₆) ₄ (preto) em KBr.....	40
Figura 19 - Espectros na região do infravermelho do <i>cis</i> -[RuNO(nam)(bpy) ₂](PF ₆) ₄ (vermelho) e do <i>cis</i> -[RuNO ₂ (nam)(bpy) ₂](PF ₆) ₄ (preto) em KBr.	40
Figura 20 - Espectro na região do infravermelho do <i>cis</i> -[RuNO(nam)(phen) ₂](PF ₆) ₄ em KBr.	41
Figura 21 - Espectro na região do infravermelho do <i>cis</i> -[RuNO(am)(bpy) ₂](PF ₆) ₄ em KBr.	41
Figura 22 – Recorte dos espectros na região do infravermelho do <i>AM</i> (preto), <i>cis</i> -[RuNO(am)(phen) ₂](PF ₆) ₄ (verde) e <i>cis</i> -[RuNO(am)(bpy) ₂](PF ₆) ₄ (rosa), todos em KBr.	44
Figura 23 – Espectro Raman do <i>cis</i> -[RuNO(am)(phen) ₂](PF ₆) ₄	47
Figura 24 – Espectros Raman do <i>cis</i> -[RuNO(am)(bpy) ₂](PF ₆) ₄ (vermelho) e <i>AM</i> (preto).....	47
Figura 25 – Espectros Raman do <i>cis</i> -[RuNO(nam)(bpy) ₂](PF ₆) ₄ (preto).....	48
Figura 26 – Espectros Raman do <i>cis</i> -[RuNO(nam)(phen) ₂](PF ₆) ₄ (vermelho) e (preto) <i>NAM</i>	48
Figura 27 – Recorte dos espectros Raman entre 1100 a 1000 cm ⁻¹ do <i>AM</i> (preto), <i>cis</i> -[RuNO(am)(phen) ₂](PF ₆) ₄ (verde) e <i>cis</i> -[RuNO(am)(bpy) ₂](PF ₆) ₄ (vermelho).....	50
Figura 28 – Recorte dos espectros Raman entre 1100 a 1000 cm ⁻¹ do <i>NAM</i> (preto), <i>cis</i> -[RuNO(nam)(phen) ₂](PF ₆) ₄ (vermelho) e <i>cis</i> -[RuNO(nam)(bpy) ₂](PF ₆) ₄ (verde) ..	50
Figura 29 – Recorte dos espectros Raman entre 700 a 600 cm ⁻¹ do <i>AM</i> (preto), <i>cis</i> -[RuNO(am)(phen) ₂](PF ₆) ₄ (verde) e <i>cis</i> -[RuNO(am)(bpy) ₂](PF ₆) ₄ (vermelho).....	51
Figura 30 – Recorte dos espectros Raman entre 700 a 600 cm ⁻¹ do <i>NAM</i> (preto), <i>cis</i> -[RuNO(nam)(phen) ₂](PF ₆) ₄ (vermelho) e <i>cis</i> -[RuNO(nam)(bpy) ₂](PF ₆) ₄ (verde).....	51
Figura 31 – RMN ¹ H do <i>cis</i> -[RuNO(am)(phen) ₂](PF ₆) ₄ em acetona deuterada 500 MHz.....	55
Figura 32 – Recorte (alto δ) do RMN ¹ H do <i>cis</i> -[RuNO(am)(phen) ₂](PF ₆) ₄ em acetona deuterada, 500 MHz	56
Figura 33– RMN ¹ H do <i>AM</i> em acetona deuterada 500 MHz	56
Figura 34 – Estruturas dos ligantes e as respectivas sinalizações na tabela de RMN ¹ H	57

Figura 35 - Absorvância em 429 nm em função do pH para o sistema <i>cis</i> -[RuNO(am)(phen) ₂] ⁴⁺ / <i>cis</i> -[RuNO ₂ (am)(phen) ₂] ²⁺	59
Figura 36 - Absorvância em 420 nm em função do pH para o sistema <i>cis</i> -[RuNO(nam)(phen) ₂] ⁴⁺ / <i>cis</i> -[RuNO ₂ (nam)(phen) ₂] ²⁺	60
Figura 37 - Absorvância em 399 nm em função do pH para o sistema <i>cis</i> -[RuNO(nam)(bpy) ₂] ⁴⁺ / <i>cis</i> -[RuNO ₂ (nam)(bpy) ₂] ²⁺	60
Figura 38 - Absorvância em 395 nm em função do pH para o sistema <i>cis</i> -[RuNO(am)(bpy) ₂] ⁴⁺ / <i>cis</i> -[RuNO ₂ (am)(bpy) ₂] ²⁺	61
Figura 39 – Voltamogramas de pulso diferencial do <i>cis</i> -[RuNO(nam)(bpy) ₂](PF ₆) ₄ em tampão BR 0,1 mol L ⁻¹ pH = 3,0. Varredura catódica (preto) e anódica (vermelho) 100 mV s ⁻¹	63
Figura 40 – Voltamogramas de pulso diferencial do <i>cis</i> -[RuNO(am)(bpy) ₂](PF ₆) ₄ (preto) e AM (azul) em tampão BR 0,1 mol L ⁻¹ pH = 3,0. Varreduras catódicas.....	64
Figura 41 – Voltamogramas de pulso diferencial do <i>cis</i> -[RuNO(am)(bpy) ₂](PF ₆) ₄ (preto) e AM (azul) em tampão BR 0,1 mol L ⁻¹ pH = 3,0. Varreduras anódicas.....	64
Figura 42 – Voltamogramas de pulso diferencial do <i>cis</i> -[RuNO(nam)(bpy) ₂](PF ₆) ₄ em tampão BR 0,1 mol L ⁻¹ pH = 3,0. Inicial (preto), após E _{ap} = +150 mV (processo envolvendo 1e ⁻ em azul) e E _{ap} = -1000 mV (processo envolvendo 6e ⁻ em vermelho). Varreduras catódicas 100 mV s ⁻¹	66
Figura 43 – Voltamogramas de pulso diferencial do <i>cis</i> -[RuNO(nam)(phen) ₂](PF ₆) ₄ em tampão BR 0,1 mol L ⁻¹ pH = 3,0. Inicial (preto), após irradiações sucessivas com LED em 365 nm. Varreduras catódicas 100 mV s ⁻¹	69
Figura 44 - Espectros na região do infravermelho do <i>cis</i> -[RuNO(am)(phen) ₂](PF ₆) ₄ em acetonitrila (solução insaturada) em diferentes tempos de irradiação com LED em 350 nm.	72
Figura 45 - Espectros na região do infravermelho do <i>cis</i> -[RuNO(am)(bpy) ₂](PF ₆) ₄ em acetonitrila (solução insaturada) em diferentes tempos de irradiação com LED em 350 nm.	72
Figura 46 - Espectros na região do infravermelho do <i>cis</i> -[RuNO(nam)(phen) ₂](PF ₆) ₄ em acetonitrila (solução saturada) em diferentes tempos de irradiação com LED em 350 nm.	74
Figura 47 - Espectros na região do infravermelho do <i>cis</i> -[RuNO(nam)(bpy) ₂](PF ₆) ₄ em acetonitrila (solução saturada) em diferentes tempos de irradiação com LED em 350 nm.	74

Figura 48 - Espectros na região do infravermelho do <i>cis</i> -[RuNO(nam)(bpy) ₂](PF ₆) ₄ em acetonitrila (solução saturada) em diferentes tempos após a irradiação com LED em 350 nm.	75
Figura 49 - Cronoamperograma do <i>cis</i> -[RuNO(am)(phen) ₂](PF ₆) ₄ , em pH = 3,0 obtido pela irradiação de luz de 365 nm (sistema de LEDs).	77
Figura 50- Cronoamperograma do <i>cis</i> -[RuNO(nam)(phen) ₂](PF ₆) ₄ , em pH = 3,0 obtido pela irradiação de luz de 365 nm (sistema de LEDs).	77
Figura 51 - Cronoamperograma do <i>cis</i> -[RuNO(am)(bpy) ₂](PF ₆) ₄ , em pH = 3,0 obtido pela irradiação de luz de 365 nm (sistema de LEDs).	78
Figura 52 – Curva de calibração do eletrodo seletivo a óxido nítrico. Equação da reta: $y = 105621x + 6560,9$ e coeficiente de correlação $R^2 = 0,9944$	78
Figura 53 – Espectros na região do UV-vis do <i>cis</i> -[RuNO(nam)(phen) ₂](PF ₆) ₄ encapsulado em TEOS/Glymo (preto) e do <i>TEOS/Glymo (vermelho)</i> , ambos materiais na forma de pó.....	80
Figura 54 - Espectros na região do UV-vis do <i>cis</i> -[RuNO(am)(phen) ₂](PF ₆) ₄ encapsulado em TEOS (preto) e do <i>TEOS (vermelho)</i> , ambos materiais na forma de pó.	80
Figura 55 – Espectros na região do UV-vis do <i>cis</i> -[RuNO(am)(bpy) ₂](PF ₆) ₄ encapsulado em TEOS/Glymo na forma de pó (verde), em solução tampão BR pH = 3,0 (preto) e do <i>cis</i> -[RuNO ₂ (am)(bpy) ₂](PF ₆) ₄ em pH = 9,0 (vermelho).	81
Figura 56 – Espectros na região do UV-vis do <i>cis</i> -[RuNO(am)(phen) ₂](PF ₆) ₄ (verde) e do <i>azul de metileno (azul)</i> , ambos depositados sobre FTO.	82
Figura 57 – Espectros na região do UV-vis do <i>cis</i> -[RuNO(nam)(phen) ₂](PF ₆) ₄ (preto) e do <i>TEOS/Glymo (vermelho)</i> , ambos depositados sobre FTO.	83
Figura 58 – Espectros na região do UV-vis do <i>cis</i> -[RuNO(nam)(bpy) ₂](PF ₆) ₄ encapsulado: filme sobre FTO (vermelho) e pó (preto).	83
Figura 59 – Espectros Raman do TEOS (vermelho) e do <i>cis</i> -[RuNO(am)(phen) ₂](PF ₆) ₄ encapsulado só com TEOS (preto)	84
Figura 60 - Espectros Raman do <i>cis</i> -[RuNO(nam)(phen) ₂](PF ₆) ₄ encapsulado só com TEOS (verde) e não encapsulado (vermelho)	85
Figura 61 - Espectro Raman do <i>cis</i> -[RuNO(am)(bpy) ₂](PF ₆) ₄ encapsulado do pó (só TEOS) (vermelho) e do filme (TEOS/Glymo) sobre FTO.	85
Figura 62 - Espectro Raman do filme do <i>cis</i> -[RuNO(am)(phen) ₂](PF ₆) ₄ encapsulado (TEOS/Glymo) do filme sobre FTO.	86

Figura 63 - Espectros na região do infravermelho do TEOS (vermelho) e do <i>cis</i> -[RuNO(am)(phen) ₂](PF ₆) ₄ encapsulado só com TEOS (azul)	87
Figura 64 - Espectro na região do infravermelho do <i>cis</i> -[RuNO(am)(bpy) ₂](PF ₆) ₄ encapsulado só com TEOS.....	88
Figura 65 – Voltamogramas de pulso diferencial do <i>cis</i> -[RuNO(am)(phen) ₂](PF ₆) ₄ encapsulado em solução 0,1 mol L ⁻¹ NaBF ₄ pH = 3,0. Varredura catódica (vermelho) e anódica (preto) 100 mV s ⁻¹	90
Figura 66 – Voltamogramas de pulso diferencial do <i>cis</i> -[RuNO(nam)(phen) ₂](PF ₆) ₄ encapsulado (preto) e da matriz TEOS/Glymo (vermelho) em solução 0,1 mol L ⁻¹ NaBF ₄ pH = 3,0. Varreduras catódicas 100 mV s ⁻¹	90
Figura 67 – Voltamogramas de pulso diferencial do filme do <i>cis</i> -[RuNO(am)(phen) ₂](PF ₆) ₄ encapsulado sobre FTO em em solução 0,1 mol L ⁻¹ NaBF ₄ pH = 3,0. Inicial (preto), após sucessivas irradiações com LED em 365 nm (preto , vermelho e azul). Varreduras catódicas 100 mV s ⁻¹	91
Figura 68 - Espectros na região do infravermelho do <i>cis</i> -[RuNO(am)(bpy) ₂](PF ₆) ₄ encapsulado só com TEOS em diferentes tempos de irradiação com luz branca.....	92
Figura 69 - Espectros na região do infravermelho do <i>cis</i> -[RuNO(nam)(phen) ₂](PF ₆) ₄ encapsulado só com TEOS em diferentes tempos de irradiação com luz branca.....	93

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Lista de substâncias usadas no trabalho.	18
Tabela 2. Percentagem de carbono, hidrogênio e nitrogênio presente nas amostras sintetizadas – teórica (experimental).	31
Tabela 3 - Comprimento de onda das principais bandas, e as respectivas atribuições propostas, nos espectros na região do Ultravioleta/visível dos complexos e ligantes	35
Tabela 4 – Comprimento de onda referentes à transição eletrônica $d\pi\text{Ru(II)} \rightarrow \pi^*(\text{NO}^+, \text{X-Y})$ em alguns complexos $\{\text{RuNO}\}^6$	38
Tabela 5 – Número de onda do νNO nos complexos de rutênio com fragmento $\{\text{RuNO}\}^6$	42
Tabela 6 - Número de onda das principais bandas, e as respectivas atribuições propostas, nos espectros na região do infravermelho dos complexos e ligantes	44
Tabela 7 – Número de onda das principais bandas, e as respectivas atribuições propostas, nos espectros Raman dos complexos e ligantes.....	52
Tabela 8 – Deslocamento químico, integral, multiplicidade e constante de acoplamento dos hidrogênios no complexo $\text{cis-}[\text{RuNO}(\text{am})(\text{phen})_2](\text{PF}_6)_4$	57
Tabela 9 – Deslocamento químico, integral, multiplicidade e constante de acoplamento dos hidrogênios no AM.	58
Tabela 10 – Negativo do logaritmo da constante referente ao equilíbrio $\{\text{RuNO}\}^6/[\text{Ru}^{\text{II}}-\text{NO}_2^-]$	61
Tabela 11 - Potenciais de redução (mV versus Ag/AgCl) envolvendo os corantes coordenados partindo-se do $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{corante})(\text{X-Y})_2]^{4+}$ e não coordenados, em solução tampão BR (pH = 3,0).	65
Tabela 12 - Potenciais de redução (mV versus Ag/AgCl) envolvendo o NO^n coordenado partindo-se do $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{corante})(\text{X-Y})_2]^{4+}$ em solução tampão BR (pH = 3,0).	67

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1 - Imobilização do <i>cis</i> -[RuNO(corante)(X-Y) ₂](PF ₆) ₄ em ORMOSILS	26
Esquema 2 - Rota de síntese do <i>cis</i> -[RuNO(corante)(X-Y) ₂](PF ₆) ₄	27
Esquema 3 – Estruturas de ressonância do azul de metileno.....	37
Esquema 4 – Reações redox e ácido base de Bronsted-Lowry do AM.....	65
Esquema 5 – Liberação de NO a partir da irradiação de luz sobre o nitrosilo complexo.....	70
Esquema 6 – Reações fotoquímicas de labilização de corante ou de óxido nítrico a partir da irradiação de luz ($\lambda = 350$ nm) nas soluções dos complexos <i>cis</i> -[RuNO(corante)(X-Y) ₂](PF ₆) ₄ em acetonitrila.....	75

RESUMO

A reatividade química de nitrosilo complexos, como $\{\text{RuNO}\}^6$, vêm sendo bastante relatada na literatura nos últimos 20 anos. Sabe-se, por exemplo, que o grupo NO coordenado pode ser liberado através de estímulo eletroquímico e fotoquímico. O aumento de publicações referentes à nitrosilo complexos doadores de óxido nítrico após estímulo, advém do importante papel biológico que o óxido nítrico desempenha, por exemplo, na vasodilatação e no sistema imunológico, como também das reações *in vivo* que ocorrem com esta espécie química.

Por outro lado, o estudo de reatividade química, eletroquímica e fotoquímica de corantes, como azul de metileno também vem sendo bastante relatado na literatura, devido à possibilidade de emprego dos mesmos em fototerapias, devido à produção de espécies reativas de oxigênio após irradiação de luz entre 600 a 1000 nm (janela fototerapêutica). Alguns dos desafios a superar é a redução desses corantes *in vivo* e a hipóxia celular. No sentido de superar tais limitações, uma alternativa promissora que tem sido relatada na literatura é o encapsulamento desses corantes e/ou associação com complexos doadores de NO.

Diante disso, o objetivo do projeto de mestrado é sintetizar, caracterizar e estudar a reatividade química, eletroquímica e fotoquímica, com uso de LED's como fonte de luz, de compostos de formulação *cis*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{corante})(\text{X-Y})_2](\text{PF}_6)_4$ em que X-Y é 1,10'-fenantrolina ou 2,2'-bipiridina e os corantes utilizados são azul de metileno e novo azul de metileno. Visando um controle adicional na liberação de óxido nítrico, como também aplicações biológicas, estes complexos foram imobilizados em silicatos organicamente modificados através do processo sol-gel a partir de tetraetoxisilano e 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano. Esses materiais foram obtidos na forma de pó ou de filmes depositados sobre um substrato de vidro contendo uma camada de um semicondutor (FTO, SnO_2 dopado com F) para em seguida estudar suas propriedades físicas e químicas.

Os complexos de interesse foram sintetizados a partir do $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, passando por *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{X-Y})_2]$, e *cis*- $[\text{RuNO}_2(\text{corante})(\text{X-Y})_2](\text{PF}_6)_2$ até a obtenção de complexos de formulação *cis*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{corante})(\text{X-Y})_2](\text{PF}_6)_4$. Todos os compostos foram caracterizados via espectroscopia na região do ultravioleta/visível, infravermelho e Raman, voltametria de pulso diferencial, análise elementar e

ressonância magnética nuclear de hidrogênio. Os resultados obtidos sustentam a obtenção dos compostos propostos. Os materiais na forma de filme e de pó foram caracterizados usando as mesmas técnicas por comparação com os complexos não imobilizados.

Foi avaliada a reatividade química, fotoquímica e eletroquímica, através da voltametria de pulso diferencial, em diferentes meios, destes compostos de coordenação. Constatou-se que estes complexos podiam liberar óxido nítrico em diferentes condições após eletrólise ou sob irradiação luz na região do ultravioleta, tendo como fonte de luz um sistema de LED's ($\lambda = 365 \text{ nm}$). De forma semelhante aos complexos não imobilizados, a reatividade dos complexos imobilizados também foi estudada e os dados mostram que a liberação de óxido nítrico ocorre em condições semelhantes nos dois casos.

ABSTRACT

The chemical reactivity of nitrosyl complexes, such as $\{\text{RuNO}\}^6$, has been widely reported in the scientific literature over the last 20 years. For example, it's known that a bound NO group can be released from the complex by electrochemical or photochemical stimulation. The increase in the number of publications related to NO donor nitrosyl complexes, reporting the release of nitric oxide upon stimulation, stems from the biological role of nitric oxide, for example, in vase dilation and in the immune system, as well as "in vivo" reactions where such species participates.

On the other hand, the study of the chemical reactivity, electrochemistry and photochemistry of dyes, such as methylene blue, has also been reported in the literature, due to their possible use in phototherapy, when very reactive oxygen species are generated upon irradiation of the dye to electromagnetic radiation between 600 and 1.000 nm (phototherapeutical window). Some of the hurdles to be overcome are the reduction of these dyes "in vivo" and celular hypoxia. In order to overcome these limitations, a promissing alternative, which has been reported in the literature, is the encapsulation of the dyes and/or association with NO donor complexes.

Therefore, the objective of this Master in Chemistry (M.Sc.) project was to synthesize, characterize and study the chemical reactivity, electrochemistry and photochemistry [using LED's as the light source] of compounds with the general formula $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{corante})(\text{X-Y})_2](\text{PF}_6)_4$, where X-Y is either 1,10-phenantroline or 2,2'-bipyridine, and the dyes used are methylene blue and a new methylene blue. Aiming at an additional control in the release of nitric oxide, as well as biological applications, these complexes were immobilized on organically modified silicates via a sol-gel process, starting with silane tetroxide and 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane. Such materials were obtained in the form of powder or films deposited on a glass substrate with a semiconductor layer (FTO, F-doped SnO_2), following determination of their chemical and physical properties.

The complexes of interest were synthesized using $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ as the starting material, $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{X-Y})_2]$ and $\text{cis-}[\text{RuNO}_2(\text{corante})(\text{X-Y})_2](\text{PF}_6)_2$ were intermediates, until obtaining the target complexes, $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{corante})(\text{X-Y})_2](\text{PF}_6)_4$. All complexes were characterized by Ultraviolet (UV)/Visible (Vis), Infrared and Raman

spectroscopies, differential pulse voltammetry, elemental analysis and ^1H Nuclear Magnetic Resonance (^1H NMR). The characterization results are in agreement with the proposed complex structures. The materials in the form of powder or film were also characterized using the same techniques mentioned above, and their results were compared to the nonimmobilized complexes.

The chemical reactivity, photochemistry, electrochemistry, and differential pulse voltammetry, in different media, were used to evaluate these complexes. It was observed that NO could be released from these complexes under different environmental conditions, after electrolysis or under UV irradiation, using an LED as the light source ($\lambda = 365$ nm). Similarly to the nonimmobilized complexes, the reactivity of the immobilized complexes was studied, and the data show that NO is released under similar conditions in both cases.

ABREVIATURAS

Símbolo	Significado
Abs	Absorvância
AM	Azul de metileno
Bpy	2,2'-bipiridina
BR	Britton-Roninson
CL	Transferência de campo ligante
E°	Potencial padrão
E_{apl}	Potencial aplicado
$E_{inicial}$	Potencial inicial
E_{pa}	Potencial de pico anódico
E_{pc}	Potencial de pico catódico
ERONs	Espécies reativas de óxido nítrico
EROs	Espécies reativas de oxigênio
EtOH	Etanol
FS	Fotosensibilizador
TFD	Terapia Fotodinâmica
FTO	Dióxido de estanho dopado com flúor
Glymo	3-glicidoxipropiltrimetoxisilano
η	Rendimento percentual
I	Corrente
IL	Transição Interna do ligante
IV	Infravermelho
K	Constante de equilíbrio
λ	Comprimento de onda
LED	Diodo emissor de luz
M	Centro metálico
MeCN	Acetonitrila
MeOH	Metanol
met	L-metionina
ν	Frequência
NAM	Novo azul de metileno

ORMOSILS	Silicato organicamente modificado
OXO	Ligante oxo
Phen	1,10'-fenantrolina
PVC	Cloreto de polivinila
Q	Carga
QFA	Quimioterapia Fotodinâmica Antimicrobiana
Sol	Solvente
TCLM	Transferência de carga ligante metal
TCML	Transferência de carga metal ligante
TEOS	Tetraetoxsilano
UV	Ultravioleta
UV-vis	Ultravioleta-vísivel
v	Velocidade de varredura
VPD	Voltamograma de pulso diferencial

1. INTRODUÇÃO

Segundo ENERMARK e col., 1974, nitrosilo complexos são compostos de coordenação em que o grupo NO está ligado via átomo de nitrogênio a um centro metálico por uma ligação que destaca o caráter covalente e está deficiente de densidade eletrônica, recebendo a nomenclatura de nitrosil, proveniente de nitrosônio (NO^+).

Sendo a configuração eletrônica do nitrosil dada pelo diagrama de orbitais moleculares (Figura 1), este doa par de elétrons do orbital σ_z ao metal, logo atuando como base de Lewis e o metal como ácido. No entanto, uma vez que o metal de transição possui elétrons nos orbitais d, a doação sigma acarreta no aumento da densidade eletrônica sobre o centro metálico, de modo que, numa situação em que o centro metálico se encontra num baixo estado de oxidação, maior vai ser a extensão em que o centro metálico retrodoa densidade eletrônica para os orbitais π^* do grupo NO através dos orbitais d que tem simetria e energia adequada para superpor com os orbitais π^* do grupo NO (Figura 2) [MCCLEVERTY, 2004].

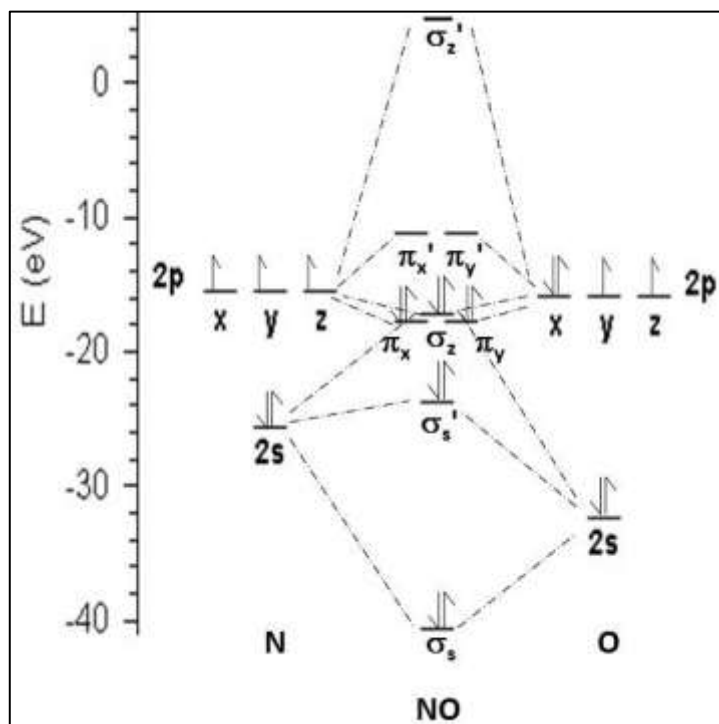


Figura 1 – Diagrama de energia dos Orbitais Moleculares do grupo NO na forma de NO^+ .

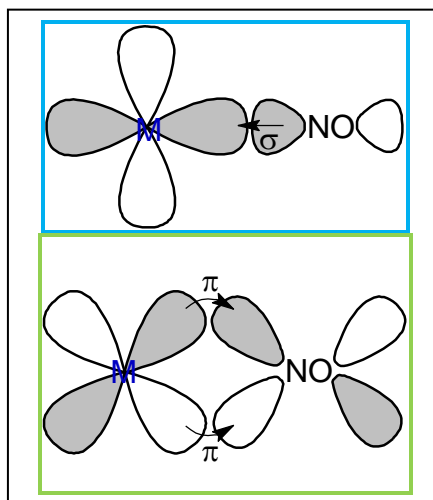


Figura 2 - Representação da ligação M-NO: NO doa par de elétrons para M formando ligação σ (azul) e se M for ácido de Lewis mole, retrodoa densidade eletrônica para NO formando a ligação π (verde).

A ligação retrodoativa provoca um aumento na nuvem eletrônica sobre o grupo NO, acarretando um enfraquecimento da ligação nitrogênio-oxigênio, e, em contrapartida, possibilita que nuvem eletrônica do grupo NO seja mais facilmente distorcida em direção do centro metálico através da σ doação, culminando num sinergismo que propicia um aumento na densidade eletrônica entre o metal e o NO, contribuindo para que a ligação M-NO formada seja muito forte [JONES, 2002].

Devido a esta deslocalização eletrônica entre os núcleos M-N-O, e a consequente contribuição covalente da ligação, é difícil atribuir estados de oxidação ao metal e aos átomos no grupo NO. Dessa forma a interação metal grupo NO pode ser entendida em termos de orbitais moleculares (Figura 3) [ENERMARK e col, 1974]. A quantidade de elétrons deslocalizados (n) entre estes três núcleos por conta retroação é dado pela quantidade de elétrons proveniente dos orbitais d e a quantidade de elétrons dos orbitais π^* do grupo NO, sendo dada pela notação $\{M(NO)_x\}^n$. Considerando que os orbitais moleculares ligantes do nitrosilo complexo estejam preenchidos e os antiligantes vazios, esta notação fica $\{MNO\}^6$.

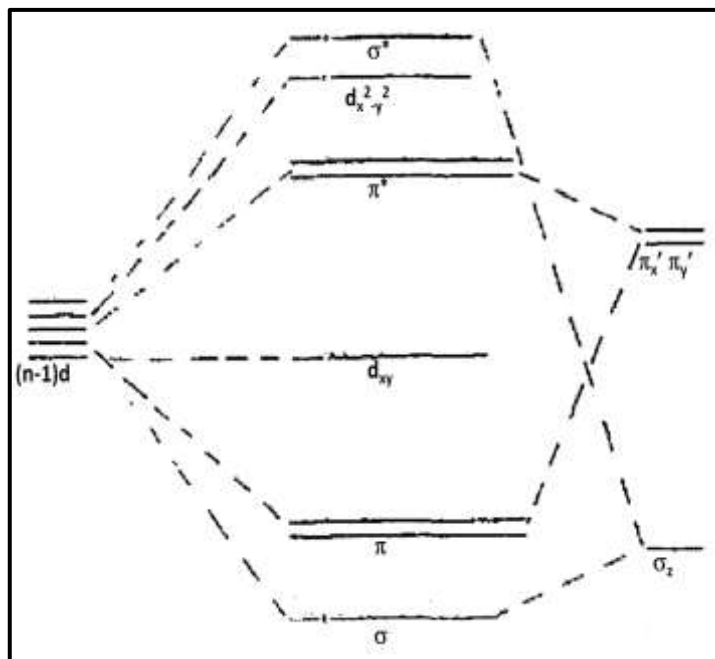


Figura 3 – Diagrama de energia dos Orbitais Moleculares simplificado de um nitrosilo complexo do tipo $\{MNO\}^6$ octaédrico [ENEMARK e col, 1974].

A obtenção e o estudo da reatividade química de complexos $\{MNO\}^6$, vêm sendo bastante relatada na literatura nos últimos 20 anos. O aumento das publicações referentes à nitrosilos complexos advém do fato destes liberarem óxido nítrico após estímulo químico, fotoquímico ou eletroquímico. Sabe-se que o óxido nítrico participa de vários processos biológicos vitais, como a vasodilatação, atividade imunológica como destruição de bactérias e tumores [ZILBERSTEIN e col, 2000].

O tipo de ação fisiológica do óxido nítrico é dependente da concentração desta espécie química, dentre outros fatores. De modo que em algumas situações é necessário se ter uma maior concentração de óxido nítrico no organismo, além daquela produzida endogenamente, como por exemplo, no sistema imunológico no sentido de evitar ou regredir tumores [IGNARRO, 2000].

Várias substâncias, orgânicas e inorgânicas, como também materiais híbridos, tem sido desenvolvidos no sentido de promover uma liberação controlada de óxido nítrico no local desejado sob irradiação de luz, aplicação de potencial ou frente um agente redutor biológico [BARRETO e col, 2005; TFOUNI e col, 2006].

Os nitrosilo complexos tem recebido destaque devido a uma série de características como: i) liberam NO *in vivo* tanto por via enzimáticas quanto por via

não-enzimáticas (luz, redutor químico, reação com tióis); ii) o estudo da reatividade dos nitrosilo complexos auxilia o entendimento dos mecanismos dos processos em que NO atua; iii) possibilita um maior controle na velocidade de liberação [BARRETO e col, 2005].

O estudo de nitrosilo de rutênio, $\{\text{RuNO}\}^6$ mostra-se de grande relevância devido à baixa toxicidade dos complexos de rutênio com ligantes piridínicos [TFOUNI e col, 2003; CLARKE, 2002], e por conta das propriedades deste centro metálico assemelharem-se ao do ferro(II) [MCCLEVERTY, 2004], o qual é um íon metálico essencial ao organismo superior e que atua como ácido de Lewis frente ao óxido nítrico nos processos em que o mesmo está envolvido, além de estar na composição de um fármaco doador de NO [QUEIROZ e col, 1998].

Como a estabilidade do complexo e velocidade de liberação do óxido nítrico dependem, dentre outros fatores, do centro metálico e de toda esfera de coordenação, um grande número de nitrosilo complexos de rutênio(II) com ligantes polipiridínicos, como 1,10'-fenantrolina e 2,2'-bipiridina, com diferentes coligantes (aminoácidos e derivados, corantes, entre outros) tem sido sintetizados a fim de estudar sua estabilidade em meio fisiológico, reatividade química, eletroquímica e fotoquímica, principalmente no que tange na capacidade de liberação de NO [SÁ, 2010, e SILVA, 2004, MASCHARAK e col, 2011; CALLAHAN e col, 1977; TFOUNI e col, 2003].

Neste sentido, o uso de corantes como coligantes vem sendo relatado devido a suas propriedades como atuarem como base de Lewis frente a centros metálicos, alta solubilidade em água, alta absorção de luz, com o intuito de facilitar do ponto de vista termodinâmico a liberação de óxido nítrico a partir do nitrosilo complexo após estímulo fotoquímico num tecido desejado [MASCHARAK e col, 2011].

Outra abordagem possível no emprego de nitrosilo complexos para se obter sistemas capazes de liberar óxido nítrico de forma controlada pode ser obtida pelo encapsulamento destes complexos em diferentes matrizes. Do ponto de vista cinético, o encapsulamento pode propiciar um ajuste adicional na velocidade de liberação de NO, como também uma maior estabilidade de complexo em meio fisiológico para que o mesmo chegue ao tecido desejado sem passar por alterações. Assim, a obtenção de materiais capazes de liberar NO (*nitric oxide releasing materials* - NOREM) é uma área de pesquisa que tem se expandido. A utilização de complexos encapsulados pode contribuir para o entendimento da atuação do óxido

no organismo, como também para a obtenção e avaliação das propriedades físico-químicas de nitrosilos complexos imobilizados [TFOUNI e col, 2010].

Para compreender melhor os objetivos propostos e os resultados com respectiva discussão, é necessário entender um pouco mais sobre os aspectos relacionados à importância do óxido nítrico no organismo, reatividade química dos nitrosilo complexos e dos corantes, encapsulados e não encapsulados.

Importância biológica do NO

O óxido nítrico é uma molécula endógena que é o menor e um dos principais mensageiros biológicos, atuando na neurotransmissão, responsável por ativar enzimas associadas na memorização e aprendizado, na vasodilatação, ativando enzimas associadas na regulação da atividade cardiovascular, relaxamento do músculo liso e regulação da pressão sanguínea. Todas estas enzimas são ativadas após o óxido nítrico ser sintetizado endogenamente, liberado em diferentes locais dos sistemas biológicos, se difundir relativamente rápido até se coordenar ao centro metálicos destas enzimas que é o Fe(II) do grupo HEME ou derivados [FURCHGOTT, e col, 1980; WINK e col, 1998].

Outra função de extrema importância é sua atuação no sistema imunológico que está associada à desativação de enzimas se ligando ao Fe(II) ou a sua natureza radicalar que possibilita a participação em reações redox com componentes celulares ou com EROs formando ERONs (peroxinitrito, por exemplo), possibilitando uma defesa contra microorganismos e tumores [FURCHGOTT e col, 1980; WINK e col, 1998].

Em algumas situações a quantidade de óxido nítrico produzida endogenamente não consegue suprir a necessidade em um dado tecido ou sistema do organismo, como numa situação de emergência de hipertensão ou que possa auxiliar na regressão de um tumor através da morte das células neoplásicas. Nestas situações. É necessário a administração de medicamentos que atuem liberando óxido nítrico. Várias classes de compostos têm sido estudadas e até mesmo usadas na composição de medicamentos neste sentido, como por exemplo, nitratos orgânicos, S-nitrosotióis, nitrosilos complexos, entre outros [BARRETO e col, 2005].

Desde os anos 60 até hoje usa-se o pentacianonitrosilferrato de sódio (nitroprussiato de sódio, $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) numa situação de emergencial de hipertensão para diminuir a pressão arterial. Porém, além da liberação de óxido nítrico, este complexo libera cianete *in vivo*, o qual é prejudicial à saúde (Concentração citotóxica do CN^- é 10^{-8} mol L^{-1}) [RONCAROLI e col, 2007; MONCADA e col, 1991].

O papel do óxido nítrico em sistemas biológicos está relacionado, dentre vários fatores, a quantidade do mesmo num tecido, e isto pode causar patologêneses, como doenças cardiovasculares, autoimunidade, rejeição de transplantes, sépsis, entre outras [FILHO e col, 2000; STEPHENS e col, 2007].

Por conta disso, tem-se buscado compostos doadores de NO que sejam menos danosos e liberem NO de maneira mais controlada. Nesse sentido, já se comprovou a vasodilatação de outros nitrosilo complexos em aortas de ratos [BARROS e col, 2002], e até mesmo compostos de coordenação que possam capturar NO [ZANICHELLI e col, 2004].

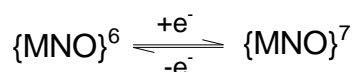
Reatividade dos nitrosilo complexos

O grande número de estudos com nitrosilos complexos tem resultado em um crescente conhecimento das propriedades destes complexos.

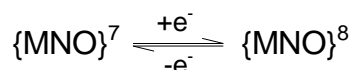
Sabe-se, por exemplo, que a σ -doação de par de elétrons e π -recepção de densidade eletrônica pelo NO propicia uma grande diferença de energia entre os orbitais moleculares π_d e σ_d^* de modo que nitrosilo complexos são em geral de spin baixo [MCCLEVERTY, 2004].

É sabido que $\{\text{MNO}\}^6$ é suscetível a reações redox [RONCAROLI e col, 2007] podendo formar $\{\text{MNO}\}^7$ e $\{\text{MNO}\}^8$ (Equações 1 e 2). Os elétrons adicionados ocupam orbitais moleculares com energia mais próxima dos orbitais π^* do grupo NO (Figura 3), o que permite admitir que NO^+ seja convertido a NO e NO^- , respectivamente.

Equação 1

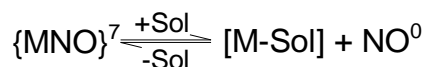


Equação 2

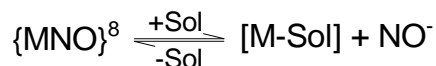


Sendo o grupo NO na forma de NO^0 e NO^- com um e dois elétrons em orbitais π^* , respectivamente, a capacidade π -receptora destes são muito menores do que NO^+ , culminando numa menor densidade eletrônica entre o centro metálico e o grupo NO. Esta ligação pode ser fraca o suficiente para que a substituição do grupo NO por uma espécie do solvente seja termodinamicamente e cineticamente favorecida, com consequente liberação do grupo NO com caráter de NO^0 e NO^- da esfera de coordenação do centro metálico (Equações 3 e 4) (RONCAROLI e col, 2007).

Equação 3



Equação 4



Sabe-se também que os nitrosilo complexos, além das bandas CL e IL, possuem banda de transferência de carga metal ligante (TCML) (Figura 4), desse modo, pode-se admitir que, com a irradiação de luz com energia suficiente para promover tal transição, forme uma espécie excitada contendo o metal na forma oxidada e o NO na composição, $\{\text{Ru}^{\text{III}}\text{NO}^0\}^{6*}$. E novamente o grupo NO pode ser substituído por uma espécie do solvente (Equação 5) (TFOUNI e col, 2003).

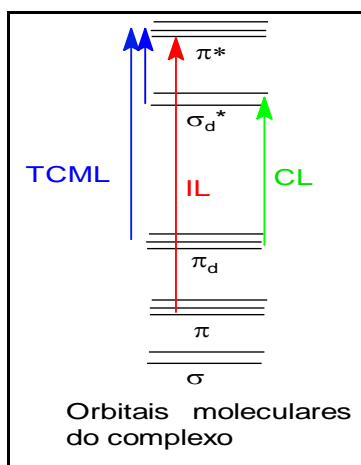
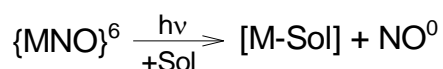


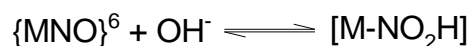
Figura 4 - Representação esquemática da transição eletrônica entre os orbitais do metal e dos ligantes, nos complexos.

Equação 5

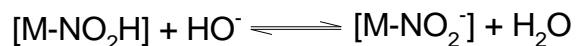


Por conta de deficiência de densidade eletrônica sobre o grupo NO, este pode atuar como eletrófilo frente à água ou hidroxila nos complexos $\{MNO\}^6$, seguida de uma reação ácido base de Bronsted-Lowry, formando um nitro complexo (Equações 6 e 7).

Equação 6



Equação 7



Embora já se conheça bastante a reatividade do $\{MNO\}^6$, há alguns desafios ainda para superar no sentido de aplicar estes compostos como fármacos, à saber: i) maior controle na velocidade de liberação do NO; ii) promover esta liberação com uma fonte de luz de menor energia e maior intensidade, com o intuito de usar estes complexos em fototerapias; iii) minimizar a conversão a nitrito.

Os corantes

Corantes são substâncias orgânicas coloridas que ao serem adicionadas a um substrato, a cor do material obtido esteja associada a esta substância adicionada [GUARATINI e col, 2000]. Para tanto, estas substâncias devem ter em seu espectro bandas com absortividades molares relativamente altas associadas a transições eletrônicas nas quais o comprimento de onda de máxima absorção esteja na região do visível.

Por conta destas características, o emprego e o estudo de corantes em fototerapias vêm aumentando [PERUSSI, 2007; MENEZES e col, 2007]. Este tipo de tratamento baseia-se na incidência de luz de um determinado comprimento de onda no local enfermo em que se tem, endogenamente ou por administração, uma substância que absorve luz, e com isso pode desencadear reações que propiciam a recuperação do local enfermo [MACHADO, 2000; SZACILOWSKI e col, 2005].

Se a fonte de luz usada na fototerapia encontra-se entre 600 – 1000 nm, esta é denominada Terapia Fotodinâmica (TFD) quando é aplicada para a cura do câncer e no caso da cura de moléstias causadas por microorganismos (fungos, bactérias, vírus entre outros) denomina-se Quimioterapia Fotodinâmica Antimicrobiana (QFA). Na referida região do espectro da luz uma menor quantidade de espécies endógenas absorvem luz, e as espécies que absorvem como a melanina tem baixa absortividade molar, isto permite que chegue uma quantidade de luz adequada no fármaco, e, portanto, o uso de uma fonte de luz de menor energia e menor potência e deste modo que não causa efeitos colaterais no tecido enfermo [PERUSSI, 2007; SZACILOWSKI e col, 2005; MACHADO, 2000].

Segundo a IUPAC, uma espécie química que ao absorver luz propicia a alteração em outra espécie química é chamada de fotosensibilizador. No caso do fotosensibilizador endógeno a fototerapia é dita direta e no caso em que é administrado ao paciente, fototerapia indireta [CARLOS, 2007].

Com base no diagrama de Jablonsky (Figura 5), um fotosensibilizador como um corante, ao ser irradiado com luz de comprimento de onda em que este absorve promovendo transições eletrônicas de um nível de mais baixa energia permitido para outro de mais alta energia que no caso de corantes, trata-se de um singleto (estado fundamental, S_0) para o primeiro estado singleto excitado (S_1) e pode decair para o

primeiro estado tripleto excitado (T_1), a partir destes estados, S_1 ou T_1 , o corante pode voltar ao estado S_0 por emissão de luz e/ou calor, como pode também reagir com outras espécies químicas, como oxigênio 3O_2 (estado fundamental do O_2 é um tripleto), por reações de transferência de elétrons, formando por exemplo O_2^- e O_2^{2-} ou transferência de energia, formando por exemplo 1O_2 (estado excitado do O_2). Estas reações ocorrem principalmente a partir de T_1 , pois tem um tempo de meia vida maior que S_1 [PERUSSI, 2007; MACHADO, 2000; SZACILOWSKI e col, 2005].

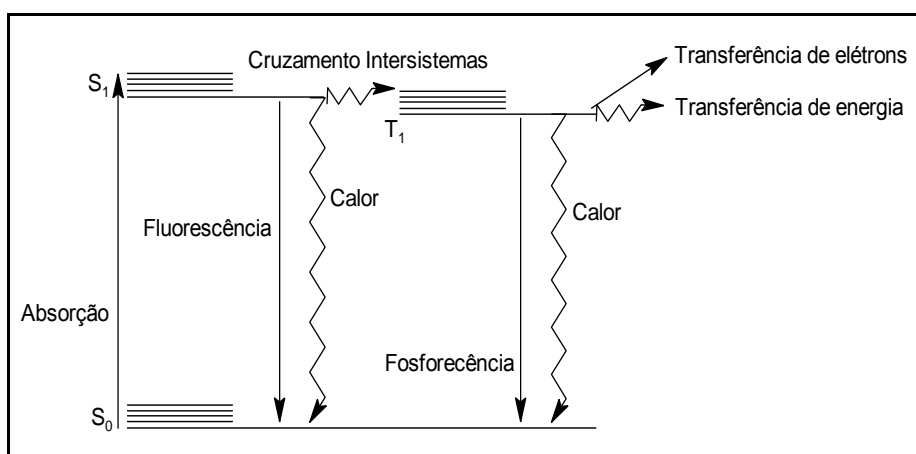


Figura 5 – Diagrama de Jablonski simplificado para corantes.

As reações envolvendo O_2^- , O_2^{2-} e 1O_2 com componentes celulares são muito mais favorecidas cineticamente e termodinamicamente do que com 3O_2 . Devido a isto, estas espécies são chamadas de espécies reativas de oxigênio e são estas que propiciam a morte de células de tumores ou microorganismos por necrose ou apoptose [MACHADO, 2000; RONSEIN e col, 2006].

Várias classes de corantes vêm sendo empregadas em QFA e/ou TFD, como também estudadas para tal uso, pois possuem uma série de características que um FS deve ter como: toxicidade no escuro desprezível, alta absorvidade molar entre 600 – 1000 nm, alta produção de oxigênio singleto e/ou de EROs, se acumular preferencialmente em células tumorais ou microbianas, entre outras [SIMPLICIO e col, 2002; SZACILOWSKI e col, 2005; PERUSSI, 2007].

Dentre as classes de corantes, os corantes fenotiazínicos (Figura 6) tem despertado um interesse maior por serem espécies catiônicas planares, características que possibilita interagir com sítios celulares, como mitocôndrias e se

intercalar na estrutura dos ácidos nucleicos. A exemplo do azul de metileno que é utilizado como FS na QFA contra bactérias e fungos [PERUSSI, 2007].

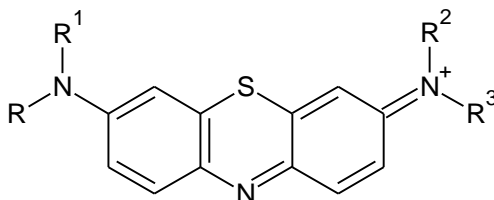


Figura 6 – Estrutura básica de um corante fenotiazínico. Se os grupos R, R¹, R² e R³ forem metilas, trata-se do azul de metileno.

Entretanto, o uso do azul de metileno em QFA e TFD tem algumas limitações como redução e dimerização em sistemas biológicos. Além de limitações associadas ao princípio da FTD, como hipóxia celular (baixa concentração de oxigênio do tecido tumoral) [PERUSSI, 2007; SZACILOWSKI e col, 2005].

Alguns estudos têm sido voltados para dificultar a redução e dimerização dos corantes em sistemas biológicos. Foi relatada, por exemplo, que a metilação no grupo cromóforo diminui a tendência à redução, como é o caso do novo azul de metileno (Figura 7) [WAINWRIGHT, 2002].

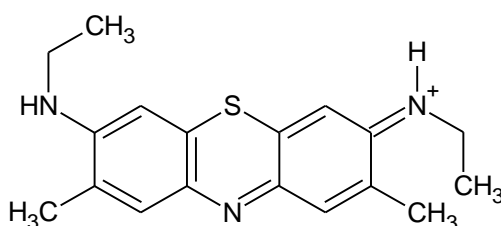


Figura 7 – Estrutura do novo azul de metileno (nome comercial)

Outra proposta é coordenar estes corantes a centro metálicos. Neste sentido, já foram obtidos compostos do AM coordenado a Ga(III) via átomo de enxofre ou nitrogênio do anel aromático [BOL'SHAKOV e col, 1961], e ao Hg(II) através do nitrogênio do anel aromático [RAJ e col, 2007]. Com este último, dados de raio-X mostraram que o AM se coordena ao Hg(II) através do nitrogênio do anel aromático. Segundo os autores o Hg(II) é um ácido duro, assim a ligação mais forte com o AM

tende a ser via o mencionado átomo de nitrogênio, pois tem a nuvem menos polarizável do que o enxofre e os demais átomos de nitrogênio que estão exocíclico, pois deste modo o AM atua como uma base menos dura.

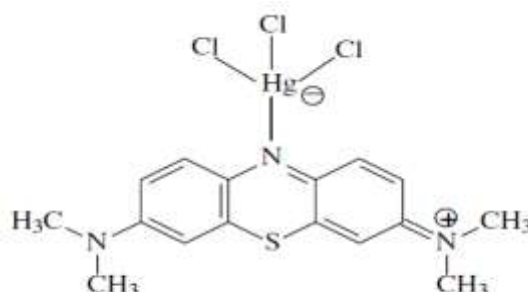


Figura 8 - Estrutura do complexo com AM coordenado ao Hg(II) obtido por Raj e colaboradores, 2007.

No sentido de evitar a dimerização e redução dos corantes, tem-se relatos ainda da imobilização dos mesmos em sílica [TADA, 2007].

Alusivo a hipóxia celular, tem-se tentado usar complexos nitrosilos na TFD. Apenas em 2008 foi publicado um trabalho o qual relata o primeiro complexo nitrosilo, o [RuNONO₂pc] (pc = ftalocianina), que absorve luz com comprimento de onda dentro da janela fototerapêutica, propiciando a liberação de 2 mol de NO para cada 1 mol do complexo. Contudo, este composto de coordenação, não é solúvel em água, o que dificulta sua introdução no meio biológico. A alternativa, então, foi estudar a liberação de NO irradiando luz nesse composto encapsulado em uma membrana [ROCHA e col, 2008].

Há publicações que relatam o uso de misturas de nitrosilo complexos e corantes em solução, como também imobilizados [HALPENNY e col, 2009].

Mais recentemente foi publicado a fotoliberação do NO com luz no visível por um complexo com um corante coordenado ao Ru(II) via os grupos ligados ao anel aromático [FRY e col, 2011].

Imobilização dos nitrosilo complexos

A imobilização consiste em incorporar uma pequena quantidade de um componente em um material em maior proporção, chamado de matriz, sem alterar as propriedades de ambos constituintes e aproveitando as propriedades de cada constituinte para obter um material com propriedades de interesse específico. Por conta disso, o estudo dos materiais tem dado contribuições relevantes para ciência e tecnologia buscando materiais com propriedades otimizadas para aplicações inovadoras [BENVENUTTI e col, 2009; JOSE e col, 2005]. Exemplos já foram mencionados com algumas vantagens para imobilização de nitrosilo complexos e/ou corantes.

Várias são as matrizes e métodos de imobilização de compostos, todavia, há destaque para matrizes de silicatos organicamente modificados obtidos através do processo sol-gel, por conta das propriedades mecânicas, entre outras, e a fácil preparação [TFOUNI e col, 2010; HENCH e col, 1990]

A sílica, $(\text{SiO}_4)_n$, é um polímero inorgânico consistindo de grupos siloxanos (Si-O-Si), majoritariamente, em seu interior e de grupos silanóis (Si-OH) em sua superfície. A sílica gel, uma das variedades da sílica amorfa hidratada, pode ser obtida pelo processo sol-gel [NASSAR e col, 2002].

Os termos sol e gel são classificações de coloides que no primeiro caso é designado sistemas formados por partículas de dimensão entre 1 a 100 nm dispersas num fluido, enquanto a segunda é designada a sistemas formados por partículas com estas dimensões constituindo uma estrutura rígida tridimensional com um fluido disperso nos interstícios. O processo sol-gel é assim chamado, pois a partir de um sol é obtido um gel [HIRATSUKA e col, 1995]. No caso da sílica gel, parte-se do silano (Figura 9), um líquido, que por reações de hidrólise (Equação 8) e policondensação (Equação 9) vai formando uma rede de partículas coloidais, discretas ou interconectadas. Numa situação em que se usa orgasilanos, como o 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (Figura 9), misturado com o TEOS, os géis obtidos são denominados silicatos organicamente modificados (ORMOSILS) [JOSE e col, 2005; NASSAR e col, 2002].

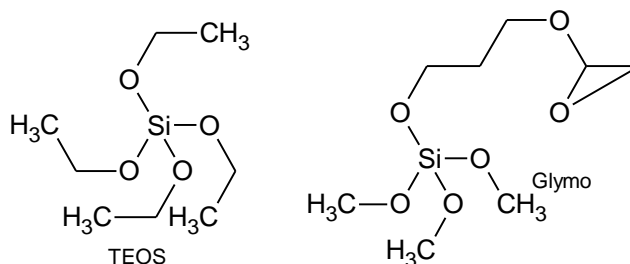
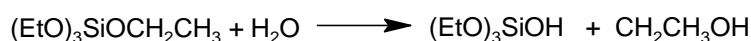
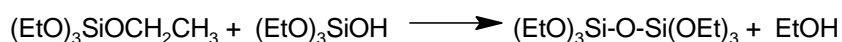
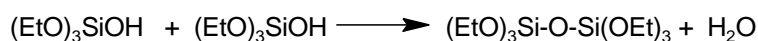


Figura 9 – Estruturas dos alcoxisilanos.

Equação 8 – Hidrolise do TEOS



Equação 9 – Condensação dos produtos da hidrolise do TEOS



As propriedades do ORMOSILS dependem do organosilano usado como precursor, solvente, tempo de gelificação e catalisador [NASSAR e col, 2002]. Materiais obtidos somente com TEOS ou mistura de TEOS/Glymo, na forma de pó e filme, são de fácil preparo, e já se tem vários estudos de caracterização e estudo das propriedades físico-químicas [NASSAR e col, 2002; JOSE e col, 2005; HENCH e col, 1990; HIRATSUKA e col, 1995].

Há estudos que contemplam a aplicação ORMOSILS impregnados com espécies doadoras de óxido nítrico em experimentos biológicos, como também de corantes, e mistura destes [HALPENNY e col, 2009; NABLO e col, 2005; TADA, 2007; TFOUNI e col, 2010; LIMA e col, 2007].

A deposição de filmes destes materiais em diversos substratos, principalmente condutores ou semicondutores tem ganhado foco por conta da potencial aplicação como biomateriais no sentido de liberar óxido nítrico no local desejado por redução química, eletroquímica ou irradiação com luz [DORO, 2008].

2. OBJETIVOS

Com base no que foi exposto acima alusivo à importância do óxido nítrico no organismo, ao aumento das publicações de artigos que relatam a reatividade de nitrosilo complexos, e levando em consideração as propriedades mencionadas em relação aos corantes fenotiazínicos e aos complexos de rutênio(II) com ligantes polipiridínicos, como também as vantagens sobre a imobilização dos mesmos propõe-se:

- Sabendo que corantes fenotiazínicos atuam como base de Lewis frente a centro metálicos, sintetizar complexos de fórmula $cis-[RuNO(\text{corante})(X-Y)_2]^{4+}$ (Figura 10), sendo X-Y = 1,10'-fenantrolina ou 2,2'-bipiridina e o corante = azul de metileno e novo azul de metileno;

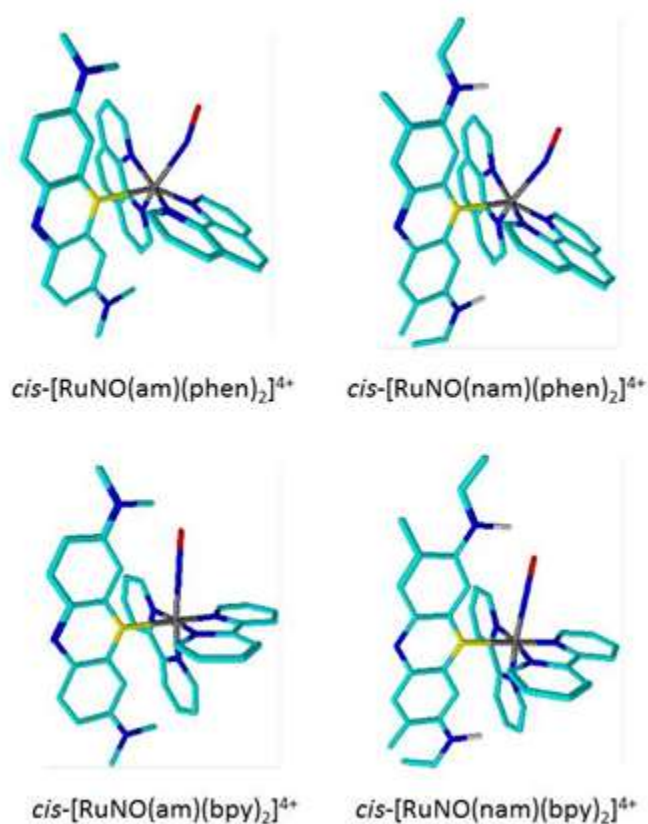


Figura 10 – Estruturas propostas para os complexos de formulação $cis-[RuNO(\text{corante})(X-Y)_2]^{4+}$, objetivo de estudo.

- Tendo em vista o uso de corantes como ligantes e que nitrosilo complexos de rutênio(II) com polipiridinas em geral são coloridos, caracterizar os produtos obtidos por espectroscopia na região do UV-vis. Vale salientar que através desta técnica é possível obter informações importantes como a energia das bandas TCML envolvendo o grupo NO, como também a energia e intensidade das bandas IL principalmente dos corantes, ambas importantes no estudo de liberação de NO por estímulo luminoso;
- Uma vez que o centro metálico tem grande influência sobre a densidade eletrônica das espécies coordenadas ao mesmo, provocando mudanças em alguns modos vibracionais dos ligantes, caracterizar os produtos por espectroscopia na região do IV e espalhamento Raman. É importante destacar que através desta técnica obtêm-se informações a cerca do caráter nitrosilo do grupo NO, como também a influência na intensidade e número de onda dos grupos mais próximos do centro metálico;
- Como espera-se realizar, posteriormente, estudos destes complexos em condições fisiológicas, estudar a reatividade química e estabilidade em meio aquoso dos complexos *cis*-[RuNO(corante)(X-Y)₂]⁴⁺;
- Sendo os corantes e o {RuNO}⁶ passíveis de reações redox com consequente liberação de NO, estudar a reatividade eletroquímica dos complexos *cis*-[RuNO(corante)(X-Y)₂]⁴⁺ através da voltametria de pulso diferencial e eletrólise de potencial e carga controlada, para deste modo propor um mecanismo de eletrodo;
- Dado que {RuNO}⁶ podem liberar NO após estímulo fotoquímico, estudar a reatividade fotoquímica do *cis*-[RuNO(corante)(X-Y)₂]⁴⁺ em diferentes meios, com ênfase no uso de LED como fonte de luz;
- Diante da perspectiva de estudos em condições biológicas e possível aplicação em fototerapias, um aumento da estabilidade dos complexos nestas condições e um controle adicional na velocidade de liberação do NO, imobilizar os complexos *cis*-[RuNO(corante)(X-Y)₂]⁴⁺ em matriz de TEOS ou TEOS/Glymo;

- Por fim, caracterizar e estudar a reatividade fotoquímica e eletroquímica dos complexos imobilizados em TEOS ou TEOS/Glymo comparando-as com os resultados obtidos com os complexos não imobilizados.

Esta dissertação visa contribuir para a química relacionada à complexos $\{\text{RuNO}\}^6$ no sentido de obter um composto de coordenação que possa liberar óxido nítrico após estímulo fotoquímico e eletroquímico de modo controlado em condições fisiológicas visando uma possível aplicação em fototerapias,

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Na Tabela 1 encontra-se listada as substâncias, com suas procedências, usadas no trabalho.

Tabela 1 - Lista de substâncias usadas no trabalho.

Substâncias	Procedências
1,10'-fenantrolina	Merck
2,2'-bipiridina	Aldrich Chemicals
3-glicidoxipropiltrimetoxisilano	Degussa
Acetona	Aldrich
Acetonitrila	Aldrich
Ácido acético	Synth
Ácido clorídrico	Merck
Ácido fosfórico	Merck
Ácido hexafluorofosfórico	Merck
Ácido bórico	
Azul de metileno	F. Maia
Brometo de potássio	Merck
Cloreto de lítio	Merck
Cloreto de potássio	Merck
Cloreto de rutênio hidratado	Aldrich
Dimetilformamida	Merck
Grafite em pó	
Etanol	Merck
Hexafluorofosfato de amônio	Merck
Metanol	Merck
Nitrito de sódio	Merck
Novo azul de metileno	Sigma Aldrich
Tetraetoxisilano	Acros Organics
Tetrafluorborato de sódio	Aldrich

Em todos os ensaios químicos utilizou-se água bidestilada e substâncias com alto grau de pureza.

Os substrato de vidro com SnO₂:F depositado, foram cedidos pelo grupo de pesquisa em propriedade óticas IF-UFBA.

3.1. Medidas Espectrocópicas

3.1.1 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

Os espectros dos complexos foram registrados no aparelho CARY 50 (VARIAN), na faixa de 200 – 800 nm. em solução tampão Britton-Roninson de pH conhecido numa cela de quartzo com caminho óptico de 1 cm. As concentrações das soluções dos complexos foram na ordem de 10⁻⁵ a 10⁻⁶ mol L⁻¹.

Já os espectros dos materiais na forma de pó e de filme foram registrados no equipamento UV-2450 Shimadzu com acessório de reflectância. As amostras no estado sólido foram pulverizadas e dispersas num porta amostra com janela de quartzo.

3.1.2. Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros dos complexos na região do infravermelho foram registrados usando o aparelho BOMEM-MB-102, na faixa de 4000 - 400 cm⁻¹, usando pastilhas de KBr, para as análises em fase sólida, e janela de fluoreto de cálcio, CaF₂, e acetonitrila, para as análises em fase líquida. Já os espectros dos materiais na forma de pó foram registrados no mesmo instrumento, porém com pastilhas feitas usando o próprio material.

3.1.3. Espectroscopia de espalhamento Raman

As medidas foram realizadas no aparelho Laser Raman Spectrometer NRS-5100 da marca Jasco (laser λ = 630 nm), na faixa de 200 a 1960 cm⁻¹, no

Laboratório de Propriedades Ópticas (LAPO) IF-UFBa, em pastilhas automontadas (nos materiais) ou dispersas em KBr (nos complexos).

3.1.4. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H

Os espectros de RMN de ^1H foram realizados no Laboratório Baiano de Ressonância Magnética Nuclear (LABAREMN) do IQ-UFBA num instrumento Varian de 500 MHz, a partir de uma solução saturada do azul de metileno ou do *cis*- $[\text{RuNO}(\text{am})(\text{X}-\text{Y})_2](\text{PF}_6)$ em acetona deuterada, tendo como referência interna o sinal do solvente, um quinteto em 3,5 ppm.

3.2. Medidas Eletroquímicas

3.2.1. Medidas de pH

Foram realizadas no pHmetro Digimed modelo DM-20, calibrado usando soluções tampão pH 4,75, 6,97 e 9,0 à temperatura de 25°C.

3.2.2. Voltametria de Pulso Diferencial

Usou-se na Voltametria de Pulso Diferencial (VPD) um potenciostato/galvanostato 273A da EG&G PAR acoplado a um computador com software adequado para aquisição dos dados.

Os voltamogramas dos complexos e ligantes foram obtidos em solução tampão BR e atmosfera de argônio. A concentração dos complexos ou ligantes em estudo foi da ordem de 10^{-4} mol L^{-1} . Usou-se uma célula de três eletrodos, sendo o eletrodo auxiliar o fio de platina, o de referência Ag/AgCl (solução saturada de KCl), e o de trabalho de carbono vítreo que foi polido a cada medida.

Por sua vez, os voltamogramas dos sistemas imobilizados foram obtidos em solução de 0,1 mol L^{-1} NaBF_4 (pH = 3,0) e atmosfera de argônio. Usou-se uma célula de três eletrodos, sendo o eletrodo auxiliar o fio de platina, o de referência Ag/AgCl (solução saturada de KCl), e o eletrodo de trabalho um tarugo de grafite revestido com PVC cuja extremidade inferior do eletrodo foi modificada com uma pasta

preparada a partir da mistura de 80 mg de grafite em pó, 40 mg do material com complexo imobilizado e algumas gotas de nujol.

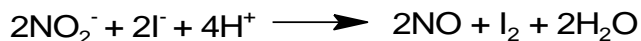
3.2.3. Eletrólise

As eletrólises a potencial e carga controlados das soluções dos complexos foram também realizadas nas mesmas condições descritas para obtenção dos voltamogramas utilizando-se o potenciostato/galvanostato 273A da EG&G PAR e empregou-se uma célula com três eletrodos: tarugo de carbono grafite na redução das espécies em solução, Ag/AgCl e fio de platina como o eletrodos de referência e auxiliar, respectivamente. Antes e após cada eletrolise registrou-se o voltamograma. A carga necessária para reduzir as espécies em solução é dada pela multiplicação da quantidade de matéria em solução, constante de Faraday (96485 C mol^{-1}) e a quantidade de elétrons envolvida no processo.

3.2.4. Determinação amperométrica de óxido nítrico

A liberação de oxido nítrico foi medida com um eletrodo seletivo a óxido (amiNO-700) no NOmeter. O eletrodo foi previamente limpo, mergulhado em água por 24 h e calibrado segundo indicações do fabricante que consiste em adicionar uma aliquota de uma solução de nitrito (50, 100 e 200 μL) de 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (solução diluída a partir da solução de referência do fabricante), a 18 mL de água bidestilada, 2 mL de ácido sulfúrico 1 mol L^{-1} , 20 mg de iodeto de potássio, com agitação magnética e atmosfera de argônio. Nestas condições, nitrito em meio ácido é convertido a nitrosênio o qual é reduzido pelo iodeto formando iodo e óxido nítrico (Equação 10), este último por sua vez se difunde pela membrana seletiva até a superfície do eletrodo onde é oxidado gerando uma corrente faradaíca que é proporcional a quantidade de NO em solução e é acompanhada por um software num microcomputador.

Equação 10



3.3. Análise elementar

As microanálises de carbono, nitrogênio e hidrogênio foram realizadas na central analítica da USP-São Paulo na unidade Perkin-Elmer CHN 2400.

3.4. Medidas de pK_a

O pK_a referente ao equilíbrio {RuNO}⁶/[Ru^{II}NO₂] foi estimado relacionando medidas de absorvância em torno de 400 nm em função da variação do pH (solução tampão BR) das soluções contendo inicialmente (meio ácido) os nitrosilo complexos.

3.5. Fotoquímica

Usou três tipos de sistemas como fonte de luz, sendo dois destes, um dispositivo é formado por um conjunto de LED, sendo um conjunto com $\lambda = 365$ nm e potência de 73 W m^{-2} , para irradiação na região do ultravioleta e outro conjunto com $\lambda = 620$ nm, 435 W m^{-2} para a região do visível. Este dispositivo foi desenvolvido pelo Prof. Iuri Pepe do IF-UFBa. Por fim, uma lâmpada de Hg de 125 W com destaque da irradiação ultravioleta inserida em um condensador para circulação de água gelada.

A irradiação das soluções aquosas e não aquosas (acetonitrila) dos complexos ou ligantes (tampão BR pH = 3,0) foram feitas com as fontes de luz i e ii, sendo acompanhadas por VPD, NOmeter e IV em diferentes tempos de irradiação, sempre comparadas com uma solução que permaneceu no escuro.

Na fotólise das pastilhas automontadas dos materiais contendo os complexos foi usada a fonte iii e acompanhada por IV e no eletrodo modificado contendo estes

materiais misturados com grafite em pó a fonte i e acompanhando por VPD, em ambos os casos em diferentes tempos de fotólise contínua.

3.6. Tratamento da acetonitrila

A acetonitrila foi mantida em refluxo durante 2 h em peneira molecular. Após este tempo, efetuou-se uma destilação e o solvente foi coletado em um recipiente vedado contendo peneira molecular.

3.7. Limpeza dos filmes de FTO

O substrato, vidro-SnO₂:F, foi mergulhado numa solução de H₂O/H₂O₂/NH₃ (5:1:1) por 30 min. Logo após, o substrato foi lavado com água bidestilada e em seguida acetona. O substrato foi seco a 70 °C numa estufa por 24h.

3.8. Tampão Britton-Roninson

A solução tampão foi preparada pela mistura segundo descrito por OSUGI e col, 2004, misturando soluções de ácido acético, ácido bórico e ácido o-fosfórico 0,4 mol L⁻¹ e ajustando o pH com solução de hidróxido de sódio 0,02 mol L⁻¹.

4. PROCEDIMENTO DE SÍNTESE DOS COMPLEXOS E IMOBILIZAÇÃO

Os procedimentos de sínteses tiveram por base procedimentos já descritos na literatura (GODWIN e col., 1971; SÁ, 2010; SILVA, 2004), porém com algumas adaptações.

4.1. Síntese do *cis*-[RuCl₂(X-Y)₂]:

Dissolveu-se 1,000 g (4,83 mmol) RuCl₃.nH₂O em 8 mL de dimetilformamida. Este sistema foi mantido sob refluxo a 130 °C, agitação magnética e atmosfera de argônio por cerca de 30 min, até formação de uma solução azul. Posteriormente, adicionou-se 2,2 g cloreto de lítio (51,89 mmol) e 1,7 g de X-Y = 1,10'-fenantrolina ou 2,2'-bipiridina (8,60 mmol), dissolvidos previamente em dimetilformamida (3 mL) e etanol (2 mL). O sistema foi mantido nas mesmas condições por 7 h. Logo após, adicionou-se 50-60 mL de acetona e o precipitado formado foi coletado por filtração à vácuo e lavado com acetona gelada. ($\eta = 85\%$).

4.2. Síntese do *cis*-[RuNO₂(corante)(X-Y)₂](PF₆)₂:

50 mg de *cis*-[RuCl₂(X-Y)₂] (0,094 mmol quando X-Y é phen e 0,103 mmol bpy) foi dissolvido em 5 mL etanol/água (3:1), sob agitação magnética e em atmosfera de argônio e 30 °C. Posteriormente, adicionou-se azul de metileno ou novo azul de metileno em quantidade equimolar a *cis*-[RuCl₂(X-Y)₂]. O sistema foi mantido sob aquecimento a 60 °C por 2 h. Em seguida, adicionou-se nitrito de sódio (0,120 mmol), a reação prosseguiu por mais 2 horas com manutenção de atmosfera de argônio, agitação magnética e aquecimento a 60 °C. Após esse tempo, foi adicionado NH₄PF₆ e reduziu-se o volume da solução por rotaevaporação. Em seguida o sistema foi resfriado, logo após, o sólido foi coletado por filtração a vácuo e lavado com etanol gelado ($\eta = 70\%$).

4.3. Síntese do *cis*-[RuNO(corante)(X-Y)₂](PF₆)₄:

A partir de 50 mg de *cis*-[RuNO₂(corante)(X-Y)₂](PF₆)₂, preparou-se uma emulsão com metanol, adicionou-se nesta emulsão de 8 a 10 gotas de ácido hexafluorofosfórico. Este sistema foi mantido com agitação magnética e protegido da luz durante 1 h. Em seguida, adicionou-se NH₄PF₆ e aguardou-se por mais 15 min. O sólido formado foi obtido por filtração a vácuo e lavado com água gelada ($\eta = 80\%$).

4.4. Imobilização do *cis*-[RuNO(corante)(X-Y)₂](PF₆)₄:

A imobilização dos complexos nas matrizes foi realizada através do processo sol-gel empregando-se o método hidrolítico, conforme procedimento descrito na literatura [DORO, 2007] com algumas modificações.

Método 1. Misturou-se 0,5 mL de tetraetoxisilano (TEOS), 0,1 mL de água deionizada e 0,4 mL de álcool etílico em um tubo de PVC. Em seguida, 4 mg do complexo previamente dissolvido em 0,4 mL de acetonitrila foi adicionado à mistura, bem como 0,04 mL de solução de ácido clorídrico 0,1 mol L⁻¹. A mistura foi submetida a agitação magnética por uma hora ao abrigo da luz. Após este tempo, a mistura foi transferida para uma placa de petri, onde foi mantida em repouso para secagem por 24 horas a temperatura ambiente. As amostras então foram trituradas e levadas na estufa a 70 °C por 24 horas e armazenadas em dessecador.

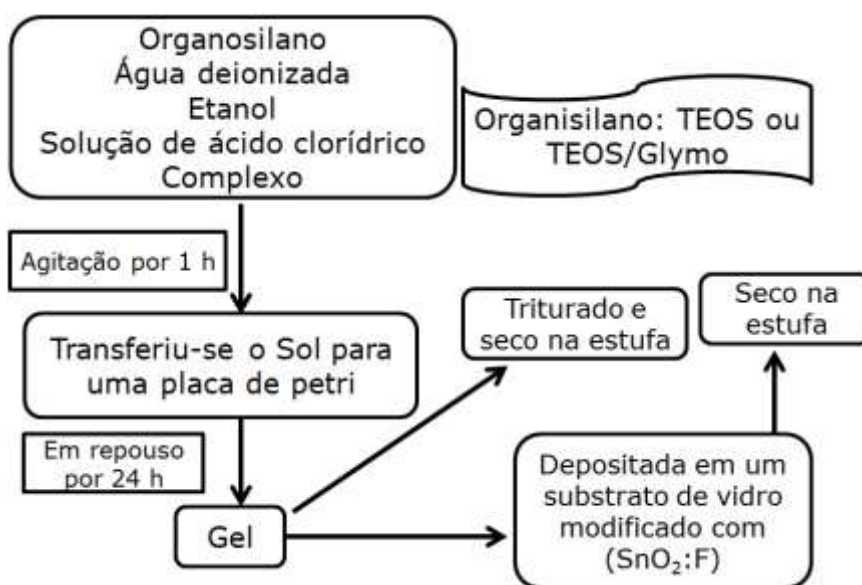
Método 2. Misturou-se 4 mg do complexo com 0,35 g de Glymo, 0,2 mL de HCl 0,1 mol L⁻¹ e 1 mL de etanol num tubo de PVC (tubo A). Em outro tubo misturou-se 0,35 g TEOS com 0,5 mL de água deionizada e 1 mL de etanol (tubo B). Cada tubo permaneceu ao abrigo da luz e sob agitação magnética por 30 min. Em seguida o conteúdo dos tubos foi misturado e a mistura resultante ficou por mais 30 min ao abrigo da luz e sob agitação magnética.

Depois deste tempo, a mistura foi transferida para uma placa de petri, onde foi mantida em repouso para secagem por 24 horas a temperatura ambiente.

Após o período adequado para gelificação, pequena quantidade da mistura foi depositada em um substrato de vidro modificado com óxido de estanho dopado com flúor ($\text{SnO}_2:\text{F}$). A mistura restante permaneceu em repouso até a secagem completa e depois triturada.

Os filmes e o pó obtidos foram secos em estufas a $70\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas e armazenadas em dessecador.

O Esquema 1 abaixo resume o procedimento de imobilização dos complexos.



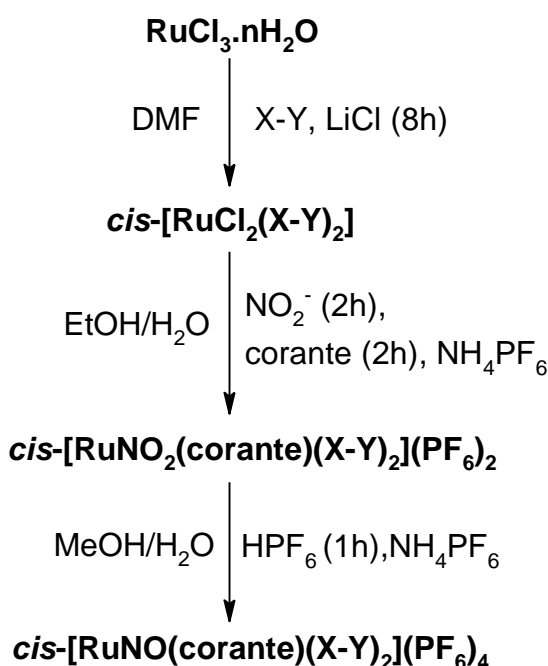
Esquema 1 - Imobilização do $\text{cis-}[\text{RuNO}(\text{corante})(\text{X-Y})_2](\text{PF}_6)_4$ em ORMOSILS

Em ambos os métodos cada complexo foi imobilizado individualmente em uma matriz. Foram produzidas também amostras como branco com base nestes mesmos procedimentos, porém sem acrescentar o nitrosilo complexo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Síntese

A rota de síntese para obtenção dos compostos em estudos (Esquema 2) teve por base a utilizada por SÁ, 2010, e SILVA, 2004, cuja meta era obtenção de nitrosilo complexos com aminoácidos ou precursores destes coordenados de formulação $cis-[Ru(NO)(aa)(X-Y)_2]^{n+}$ (aa = metionina, histidina, imidazol, isonicotinamida).



Esquema 2 - Rota de síntese do $cis-[RuNO(\text{corante})(X-Y)_2](PF_6)_4$

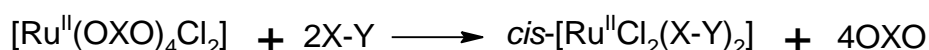
O composto de partida é um sal de rutênio(III) de cor preta que é dissolvido em dimetilformamida (líquido incolor) à 130 °C, em refluxo, e sob atmosfera de argônio. Inicialmente a solução formada é amarela, e ao decorrer do tempo muda para azul. Com base na literatura [GODWIN e col., 1970], isto é indicativo de redução do Ru(III) à Ru(II) frente a dimetilformamida, a qual dá origem a uma oxo-espécie que pode se coordenar ao Ru(II) via átomo de oxigênio [YU e col, 1990].

É então adicionado ao sistema phen ou bpy e cloreto de lítio (todos sólidos brancos). Como phen e bpy são ligantes bidentados, σ -doadores de pares de elétrons e π -receptores de densidade eletrônica frente a ácidos de Lewis considerados moles como o Ru(II) [ATKINS, 2008; JONES, 2002], estes ligantes formam uma ligação mais

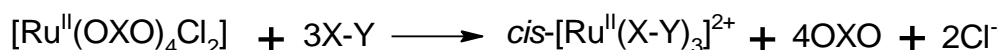
forte com Ru(II) do que a oxo-espécie, como também a substituição da oxo-espécie por X-Y propicia um aumento na quantidade de matéria do meio, conseqüentemente, a formação do $[\text{RuCl}_2(\text{X-Y})_2]$ (Equação 11) é favorecida entalpicamente e entropicamente. Entretanto, por motivos semelhantes, a formação do $[\text{Ru}(\text{X-Y})_3]^{2+}$ é mais favorecida termodinamicamente (Equação 12). Por conta disto, é adicionado cloreto de lítio em excesso no intuito de favorecer cineticamente a formação do $[\text{RuCl}_2(\text{X-Y})_2]$, minimizando a formação do $[\text{Ru}(\text{X-Y})_3]^{2+}$, obtendo um sólido lilás.

Avaliando o espectro na região do UV/Vis e com base na literatura [BONNISON e col, 1983; DURHAM e col, 1980], o composto obtido é o isômero *cis*. Como mencionado, os ligantes X-Y, além de σ -doadores de pares de elétrons, são também π -receptores de densidade eletrônica frente a ácidos de Lewis considerados moles como o Ru(II). No isômero *cis* os orbitais d do centro metálico que estão envolvidos na retrodoação são aqueles que estão entre os eixos de coordenadas cartesianas (d_{zx} , d_{zy} e d_{xy}), diminuindo assim a repulsão eletrônica sobre o centro metálico e aumentando a densidade eletrônica compartilhada, o que contribui para diminuir a energia da espécie formada mais efetivamente do que no isômero *trans* em que o orbital d_{xy} não está envolvido. Logo, a formação do *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{X-Y})_2]$ é mais favorecida termodinamicamente.

Equação 11



Equação 12



Usa-se uma solução de *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{X-Y})_2]$ em etanol/água com adição do corante, seguida da adição de nitrito, para obter o *cis*- $[\text{RuNO}_2(\text{corante})(\text{X-Y})_2](\text{PF}_6)_2$.

Sabendo-se que o AM atua como base de Lewis frente a Hg(II) e Ga(III), e que outros corantes como o *resorufin*, bem como aminoácidos como histidina e metionina, se coordenam ao Ru(II) [SÁ, 2010; SILVA, 2004; FRY e col, 2011], propõe-se que o AM atue como base de Lewis frente ao Ru(II).

Comparando a polarizabilidade das nuvens eletrônicas dos átomos que tem pares de elétrons não ligantes no AM, como os elétrons não ligantes do enxofre estão

em nível mais alto de energia do que dos átomos de nitrogênio, a polarizabilidade da nuvem eletrônica do enxofre é maior. Deste modo, é mais plausível que o enxofre seja o átomo doador do AM frente ao Ru(II) que tem baixo poder polarizante. A consequência disto é uma maior densidade eletrônica entre o metal e o ligante, portanto, a ligação química formada é mais forte.

E como não há outros pares de elétrons não ligantes sobre o enxofre, nesta situação o AM é uma base de Lewis menos dura que o cloro, pois menor é a repulsão eletrônica entre o ligante e o centro metálico. A substituição do cloro (que sai da esfera de coordenação deste centro metálico na forma de íon cloreto) pelo AM é favorecida entalpicamente por este formar uma ligação química mais forte com Ru(II).

Com adição de nitrito, a solução que antes estava com a cor azul do corante, passa para a cor verde, indicativo da substituição do íon cloreto da esfera de coordenação do Ru(II) pelo nitrito. Dado que nitrito é σ -doador de par de elétrons e π -receptor de densidade eletrônica frente a ácidos de Lewis moles como o Ru(II) e o cloreto é apenas σ -doador de par de elétrons, o nitrito forma uma ligação química mais forte com o centro metálico do que o íon cloreto. Logo, a formação do $[\text{RuNO}_2(\text{corante})(\text{X-Y})_2](\text{PF}_6)_2$ é favorecida termodinamicamente. A mencionada alteração na coloração foi acompanhada via espectroscopia na região do UV/Vis como ilustra a Figura 11.

Ao comparar o espectro de UV/Vis do $[\text{RuNO}_2(\text{corante})(\text{phen})_2](\text{PF}_6)_2$ com espectro do precursor e do ligante livre, verifica-se a presença de uma banda com intensidade relativa baixa na região de 380-440 nm no espectro do $[\text{RuNO}_2(\text{corante})(\text{phen})_2]^{2+}$, e ausente no espectro do ligante. Por analogia a outros complexos de Ru(II) com X-Y e nitrito [GODWIN e col., 1970; SÁ, 2010], pode-se atribuir a banda de baixa intensidade na região de 380-440 nm no espectro do $[\text{RuNO}_2(\text{corante})(\text{X-Y})_2](\text{PF}_6)_2$ a uma TCML do tipo $d\pi\text{-Ru(II)} \rightarrow \pi^*(\text{NO}_2^-, \text{X-Y})$.

O complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{X-Y})_2]$ possui banda de transferência de carga metal ligante (TCML) $d\pi\text{-Ru(II)} \rightarrow \pi^*(\text{X-Y})$ em torno de 480 - 520 nm de baixa intensidade [GODWIN e col., 1970], e com a coordenação do nitrito, essa banda foi deslocada para um menor comprimento de onda.

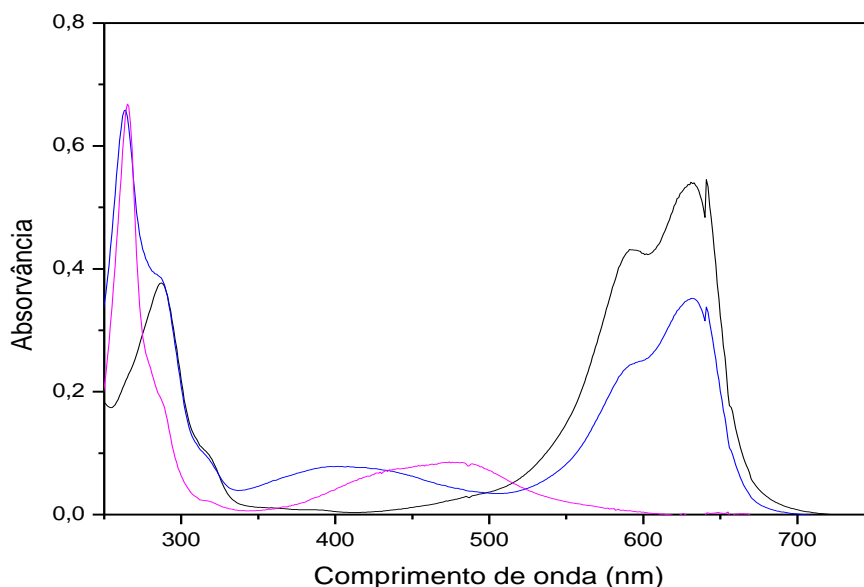


Figura 11 – Espectros na região do UV/Vis durante a síntese do *cis*-[RuNO₂(nam)(phen)₂](PF₆)₂: *cis*-[RuCl₂(phen)₂] (rosa), *cis*-[RuCl₂(phen)₂] + NAM (preto), *cis*-[RuCl₂(phen)₂] + NAM + nitrito (azul); em etanol/água.

Este deslocamento da banda TCML é indicativo da substituição do íon cloreto da esfera de coordenação do Ru(II) pelo nitrito. Como o deslocamento da banda TCML é para comprimentos de onda menores, portanto de maior energia, isto significa que maior é a diferença de energia entre os orbitais moleculares ligantes que tem maior contribuição energética dos orbitais d do centro metálico e os orbitais moleculares antiligantes que tem contribuição energética maior dos ligantes π-receptores no complexo [RuNO₂(corante)(X-Y)₂](PF₆)₂ do que no *cis*-[RuCl₂(X-Y)₂]. Isto é, os orbitais moleculares ligantes do *cis*-[RuNO₂(corante)(X-Y)₂](PF₆)₂ estão em um nível mais baixo de energia que no *cis*-[RuCl₂(X-Y)₂], e os orbitais moleculares antiligantes do *cis*-[RuNO₂(corante)(X-Y)₂](PF₆)₂ estão em um nível de energia mais alto que no *cis*-[RuCl₂(X-Y)₂].

Considerando que para obtenção do [RuNO₂(corante)(X-Y)₂](PF₆)₂ a partir do *cis*-[RuCl₂(X-Y)₂] envolve apenas reações de substituição de ligantes, inferi-se que o composto obtido seja *cis*-[RuNO₂(corante)(X-Y)₂](PF₆)₂.

Ao adicionar HPF₆ na emulsão metanol/*cis*-[RuNO₂(corante)(X-Y)₂](PF₆)₂, verifica-se uma mudança de cor de verde para azul. Com a adição de NH₄PF₆ a este sistema, um sólido azul precipita, e, é lavado com água e etanol, ambos gelados. A

mudança de coloração novamente foi acompanhada por espectroscopia na região do UV/Vis, como também foi registrado o espectro na região do IV dos complexos *cis*-[RuNO₂(corante)(X-Y)₂]²⁺ e do sólido obtido. A análise destes espectros, como será visto mais adiante, sugere que o nitrito coordenado em meio ácido foi convertido a nitrosil (NO⁺) e esta reação ácido-base de Bronsted-Lowry, como discutido anteriormente, é favorecida termodinamicamente.

5.2. Caracterização dos complexos

A fim de ratificar a obtenção dos compostos de formulação *cis*-[RuNO (corante)(X-Y)₂](PF₆)₄, fez-se uma análise da estrutura de todos os compostos via espectroscopia na região do ultravioleta/visível, infravermelho e Raman, análise elementar e ressonância magnética nuclear de hidrogênio.

Análise elementar

A comparação dos percentuais teóricos de carbono, hidrogênio e nitrogênio com os experimentais (Tabela 2) indica que estes percentuais estão condizentes com as formulações propostas nas formas hidratadas.

Tabela 2. Percentagem de carbono, hidrogênio e nitrogênio presente nas amostras sintetizadas – teórica (experimental).

Composto de coordenação	%C	%H	%N
<i>cis</i> -[RuNO(am)(phen) ₂](PF ₆) ₄ .7H ₂ O	32,44 (32,27)	3,20 (3,36)	7,57 (7,58)
<i>cis</i> -[RuNO(nam)(phen) ₂](PF ₆) ₄ .7H ₂ O	33,81 (32,92)	3,38 (3,21)	7,51 (7,59)
<i>cis</i> -[RuNO(am)(bpy) ₂](PF ₆) ₄ .3H ₂ O	33,07 (32,30)	2,62 (3,80)	8,57 (8,63)
<i>cis</i> -[RuNO(nam)(bpy) ₂](PF ₆) ₄ .3H ₂ O	32,22 (33,73)	3,23 (3,20)	8,16 (8,48)

Espectroscopia na região do UV-vis dos nitrosilo complexos em solução

Seguem abaixo os espectros eletrônicos dos corantes livres (Figura 11 e Figura 12) e dos complexos *cis*-[RuNO₂(corante)(X-Y)₂](PF₆)₂, *cis*-[RuNO(corante)(X-Y)₂](PF₆)₄ (Figuras 13 a 16) em meio aquoso em concentrações na ordem de 10⁻⁵-10⁻⁶ mol L⁻¹.

As atribuições dos máximos de absorção nos espectros na região do ultravioleta e visível (Tabela 3), foram feitas com base na literatura e pela comparação entre os espectros eletrônicos dos nitrosilo complexos (Figuras 13 a 16) com os dos corantes não coordenados (Figura 12) e os dos precursores *cis*-[RuCl₂(X-Y)₂].

As bandas na região do ultravioleta são transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, porém, com contribuição dos ligantes bidentados e dos corantes [SAUAIA e col., 2003; Werner e col, 1999], sendo a mais energética contribuição maior dos ligantes X-Y, e a menos energética contribuição maior dos corantes, uma vez que no espectro eletrônico do *cis*-[RuCl₂(X-Y)₂] (Figura 11) aparecem estas bandas e que estão bem próximas das bandas dos corantes não coordenados. Segundo TFOUNI e col., 2003, e, GOMES e col., 1998, estas bandas podem ainda ter contribuição de pelo menos uma transição de campo ligante.

Por outro lado, é possível associar as bandas no espectro dos nitrosilo complexos na região do visível com transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ características do azul de metileno e novo azul de metileno [Tafulo e col, 2009]

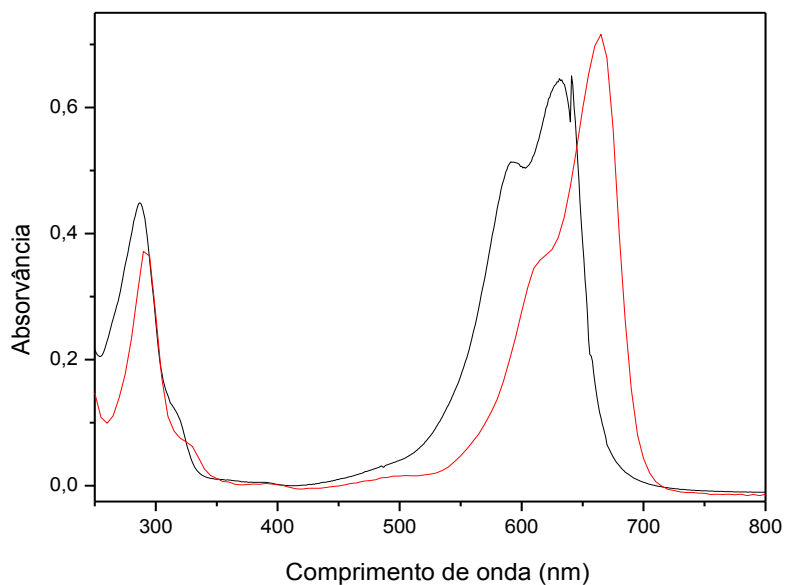


Figura 12 - Espectros na região do UV-vis do AM (**vermelho**) e NAM (**preto**) em pH = 3,0.

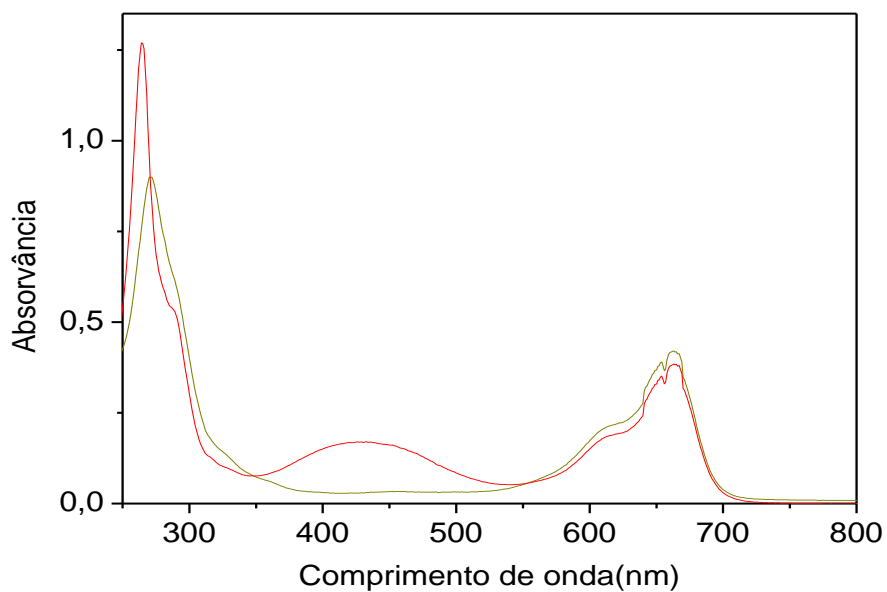


Figura 13 - Espectros na região do UV-vis do *cis*-[RuNO(am)(phen)₂](PF₆)₄ em pH = 3,0 (**preto**) e do *cis*-[RuNO₂(am)(phen)₂](PF₆)₄ em pH=9,0 (**vermelho**)

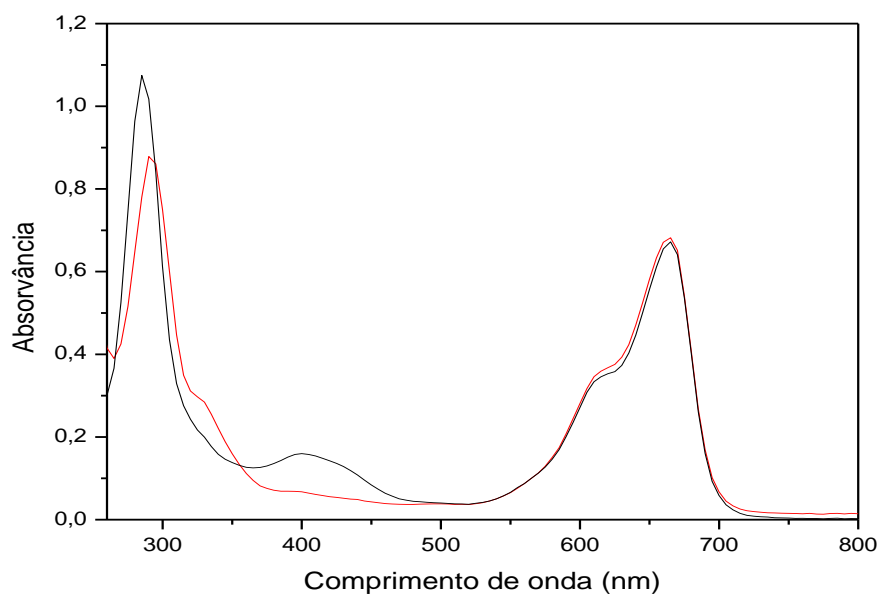


Figura 14 - Espectros na região do UV-vis do $\text{cis-}[\text{RuNO}(\text{am})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_4$ em pH = 3,0 (**vermelho**) e do $\text{cis-}[\text{RuNO}_2(\text{am})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_4$ em pH = 9,0 (**preto**)

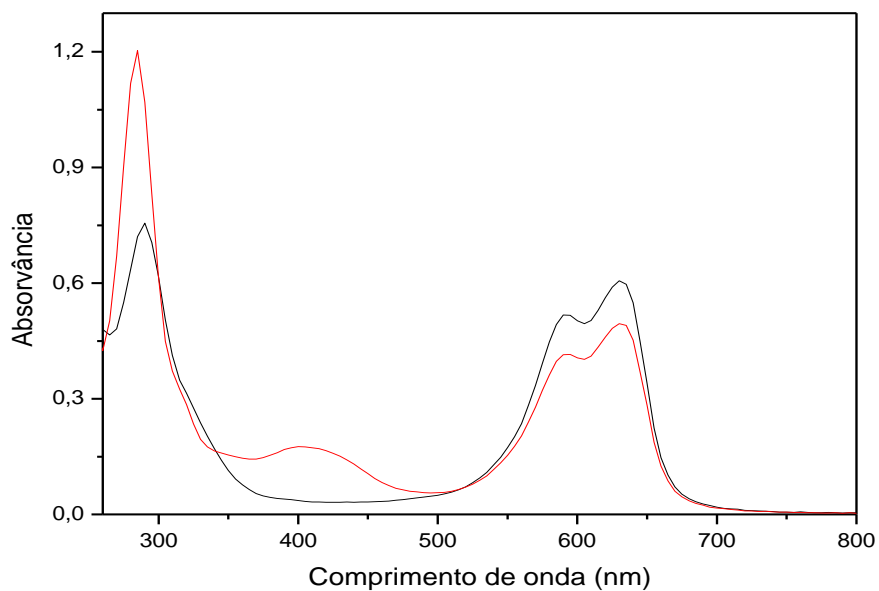


Figura 15 - Espectros na região do UV-vis do $\text{cis-}[\text{RuNO}(\text{nam})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_4$ em pH = 3,0 (**preto**) e do $\text{cis-}[\text{RuNO}_2(\text{nam})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_4$ em pH = 9,0 (**vermelho**)

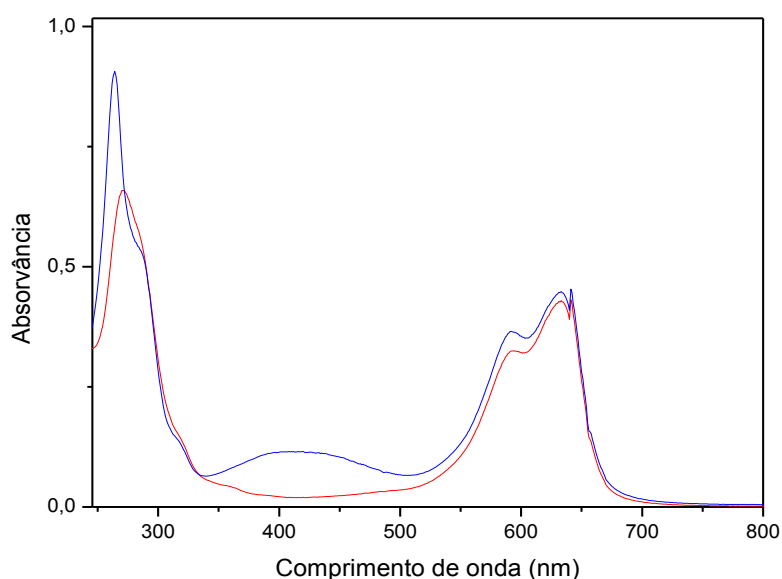


Figura 16 - Espectros na região do UV-vis do *cis*-[RuNO(am)(phen)₂](PF₆)₄ em pH = 3,0 (vermelho) e do *cis*-[RuNO₂(am)(phen)₂](PF₆)₄ em pH = 9,0 (azul)

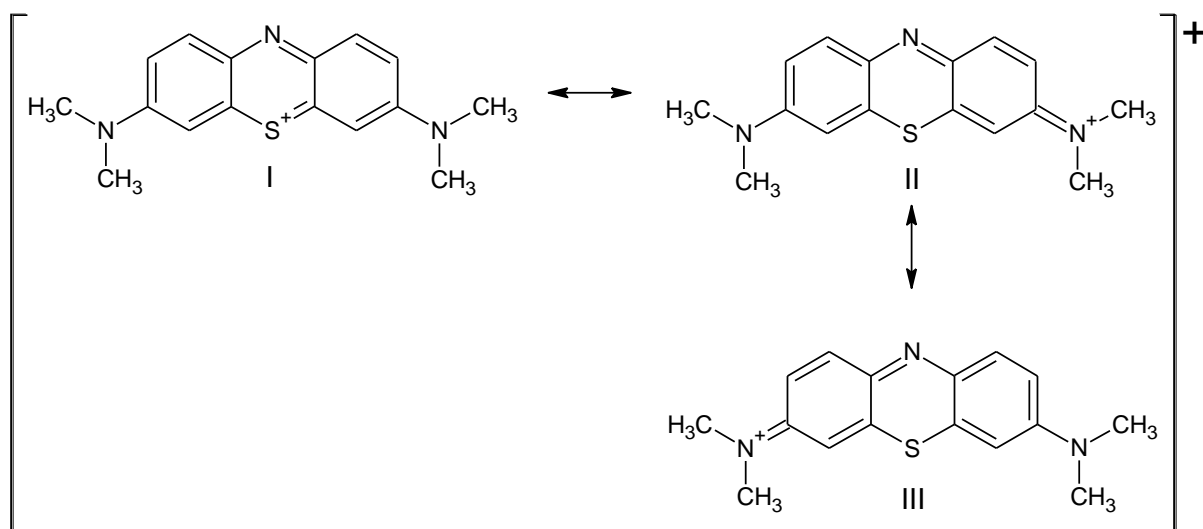
Tabela 3 - Comprimento de onda das principais bandas, e as respectivas atribuições propostas, nos espectros na região do Ultravioleta/visível dos complexos e ligantes

Composto	Comprimento de onda (nm)	Atribuição
AM	291 e 615 (ombro)	$\pi \rightarrow \pi^*$
	665	$n \rightarrow \pi^*$
NAM	287 e 594 (ombro)	$\pi \rightarrow \pi^*$
	633	$n \rightarrow \pi^*$
<i>cis</i> -[RuNO(am)(phen) ₂](PF ₆) ₄	274 e 290	Contribuição das seguintes transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ (am e phen) $d\pi\text{Ru(II)} \rightarrow \pi^*$ (NO ⁺ , phen) d-d
	615	$\pi \rightarrow \pi^*$ (am)
	665	$n \rightarrow \pi^*$
	<i>cis</i> -	272 e 288

[RuNO(nam)(phen) ₂](PF ₆) ₄		transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ (nam e phen) $d\pi\text{Ru(II)} \rightarrow \pi^*$ (NO ⁺ , phen) d-d
	594	$\pi \rightarrow \pi^*(\text{nam})$
	633	$n \rightarrow \pi^*$
<i>cis</i> -[RuNO(nam)(bpy) ₂](PF ₆) ₄	289	Contribuição das seguintes transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ (nam e bpy) $d\pi\text{Ru(II)} \rightarrow \pi^*$ (NO ⁺ , bpy) d-d
	594	$\pi \rightarrow \pi^*(\text{nam})$
	633	$n \rightarrow \pi^*$
<i>cis</i> -[RuNO(am)(bpy) ₂](PF ₆) ₄	292	Contribuição das seguintes transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ (am e bpy) $d\pi\text{Ru(II)} \rightarrow \pi^*$ (NO ⁺ , bpy) d-d
	615	$\pi \rightarrow \pi^*(\text{am})$
	665	$n \rightarrow \pi^*$
<i>cis</i> - [RuNO ₂ (am)(phen) ₂](PF ₆) ₄	429	$d\pi\text{-Ru(II)} \rightarrow \pi^*(\text{NO}_2^-, \text{phen})$
<i>cis</i> - [RuNO ₂ (nam)(phen) ₂](PF ₆) ₄	420	$d\pi\text{-Ru(II)} \rightarrow \pi^*(\text{NO}_2^-, \text{phen})$
<i>cis</i> - [RuNO ₂ (nam)(bpy) ₂](PF ₆) ₄	399	$d\pi\text{-Ru(II)} \rightarrow \pi^*(\text{NO}_2^-, \text{bpy})$
<i>cis</i> -[RuNO ₂ (am)(bpy) ₂](PF ₆) ₄	395	$d\pi\text{-Ru(II)} \rightarrow \pi^*(\text{NO}_2^-, \text{bpy})$

Verifica-se que as bandas na região do visível dos corantes não alteram a energia com a coordenação. O mesmo ocorreu na obtenção do $[\text{HgCl}_3(\text{am})]$ relatada por RAJ e col, 2007, ($\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_3\text{OH}) = 653, 601 \text{ e } 292$). Segundo estes autores, isto pode estar associado ao fato do AM atuar como σ -doador de par de elétrons e um π -receptor de densidade eletrônica fraco ou não atuar como π -receptor frente ao $\text{Hg}(\text{II})$. Uma vez que não verifica-se alteração nas bandas IL ($\pi - \pi^*$), fenômeno semelhante deve estar associado à coordenação do AM e NAM frente ao $\text{Ru}(\text{II})$.

Além disto, segundo estes autores, é possível escrever três estruturas de Lewis para o AM conforme Esquema 3, porém dados de raio-X mostram a distância das ligações entre carbono e enxofre são iguais (1,728 Å) e está coerente com a distância de uma ligação simples C-S, logo a contribuição da estrutura I para o híbrido de ressonância é insignificante quando comparado com as estruturas II e III. Conseqüentemente, o átomo de enxofre contribui em baixa extensão para a deslocalização de elétrons nos anéis aromáticos de azul de metileno, o que pode estar associado à diferença de energia entre os orbitais p do carbono e do enxofre.



Esquema 3 – Estruturas de ressonância do azul de metileno.

Desta forma, de acordo com o sugerido anteriormente, sendo o enxofre o átomo doador dos corantes ao atuarem como base de Lewis, com a coordenação dos corantes, a energia dos orbitais moleculares de simetria π dos corantes não é alterada, conforme é evidenciada nos espectros eletrônicos.

Verifica-se ainda uma banda ao redor de 380 - 440 nm nos espectros eletrônicos dos nitro complexos, mas ausente espectros eletrônicos dos nitrosilo complexos, atribuída a transição eletrônica $d\pi\text{-Ru(II)} \rightarrow \pi^*(\text{NO}_2^-)$, bpy ou phen) [GODWIN e col., 1970]. Pela comparação dos espectros destes complexos, nota-se ainda que nos espectros dos nitrosilo complexos as bandas na região do ultravioleta são mais largas e menos intensas do que nos espectros dos nitro complexos. Embora a literatura relate que estas bandas dos corantes são sensíveis a variação do meio como pH, força iônica, efeito da coordenação ou mudança na esfera de coordenação [CENENS e col, 1988; ROSE e col, 2009; Tafulo e col, 2009], entre outras, o espectro dos corantes não altera em tampão BR do pH 2 a 9 com força iônica constante. Sendo assim, as alterações nas bandas pode ser por conta da contribuição da transição eletrônica $d\pi\text{Ru(II)} \rightarrow \pi^*(\text{NO}^+, \text{X-Y})$, uma vez que em complexos análogos esta transição se encontra ao redor de 330 nm [SAUAIA e col., 2003; SILVA, 2004; TFOUNI e col, 2003; SÁ, 2010] (Tabela 4).

A transição eletrônica $d\pi\text{Ru(II)} \rightarrow \pi^*\text{NO}^+$ ocorre numa região de menor comprimento de onda do que a transição $d\pi\text{-Ru(II)} \rightarrow \pi^*\text{NO}_2^-$, ambas com contribuição dos ligantes X-Y, pois o ligante nitrosilo é π -receptor mais forte que o ligante nitro, o que contribui para uma maior diferença de energia entre os orbitais envolvidos nas respectivas transições.

Estes fatos abalizam a obtenção dos nitrosilo complexos de rutênio(II) com corantes e ligantes X-Y coordenados.

Tabela 4 – Comprimento de onda referentes à transição eletrônica $d\pi\text{Ru(II)} \rightarrow \pi^*(\text{NO}^+, \text{X-Y})$ em alguns complexos $\{\text{RuNO}\}^6$.

Composto	TCML (nm)
* <i>cis</i> -[RuNO(met)(phen) ₂](PF ₆) ₃	355
* <i>cis</i> -[Ru(NO)(his)(bpy) ₂](PF ₆) ₃	335
* <i>cis</i> -[Ru(NO)(ImN)(bpy) ₂](PF ₆) ₃	325
* <i>cis</i> -[Ru(NO)(met)(bpy) ₂](PF ₆) ₃	329
** <i>cis</i> -[Ru(NO)(SO ₃)(bpy) ₂](PF ₆)	321
** <i>trans</i> -[Ru(NO)(SO ₃)(bpy) ₂](PF ₆)	310

* SÁ, 2010; ** SILVA, 2004;

Espectroscopia na região do infravermelho dos nitrosilo complexos

Através da espectroscopia na região do infravermelho obtem-se evidência contundente da presença do grupo NO em complexos $\{\text{RuNO}\}^6$ e informação a cerca do caráter nitrosilo do grupo NO. Deste modo, seguidamente estão os espectros vibracionais dos corantes livres (Figura 17) e dos complexos *cis*- $[\text{RuNO}_2(\text{corante})(\text{X}-\text{Y})_2](\text{PF}_6)_2$, *cis*- $[\text{RuNO}(\text{corante})(\text{X}-\text{Y})_2](\text{PF}_6)_4$ (Figuras 18 a 21), todos dispersos em KBr. As atribuições dos mínimos de transmitância nos espectros na região do infravermelho (Tabelas 5 e 6), foram feitas com base na literatura e pela comparação entre estes espectros vibracionais.

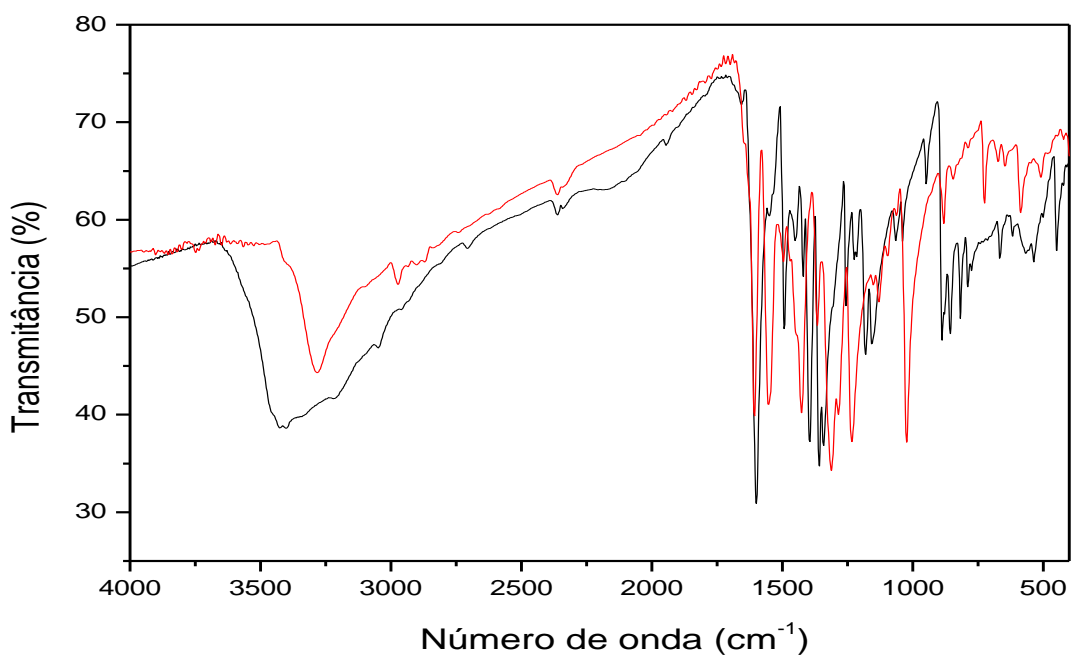


Figura 17 - Espectro na região do infravermelho do AM (preto) e NAM (vermelho) em KBr.

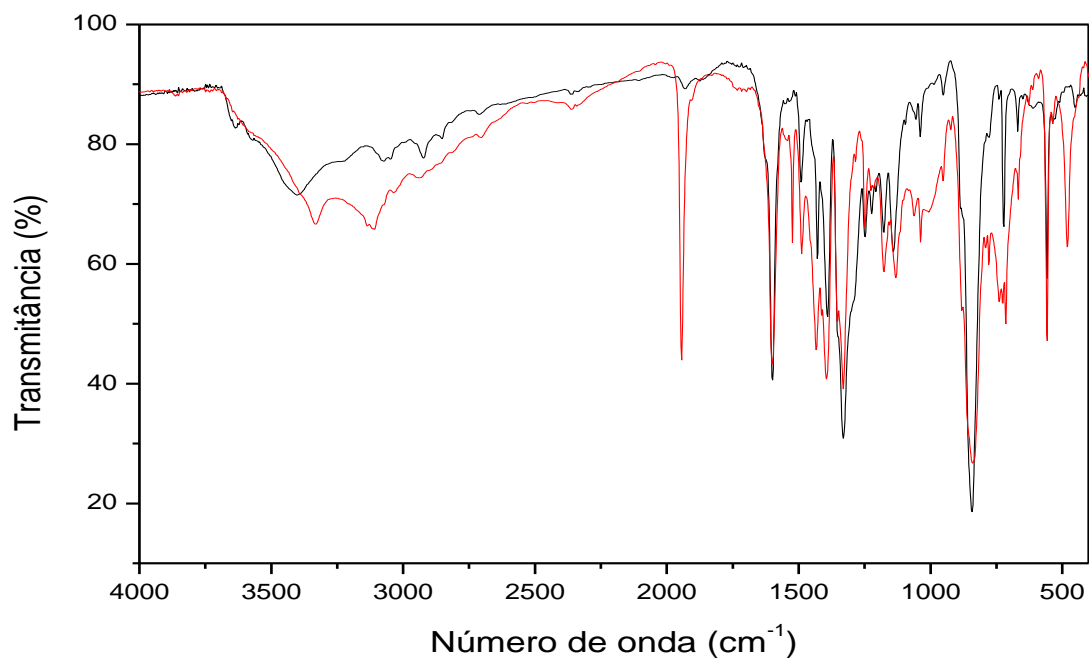


Figura 18 - Espectros na região do infravermelho do *cis*-[RuNO(am)(phen)₂](PF₆)₄ (vermelho) e do *cis*-[RuNO₂(am)(phen)₂](PF₆)₄ (preto) em KBr

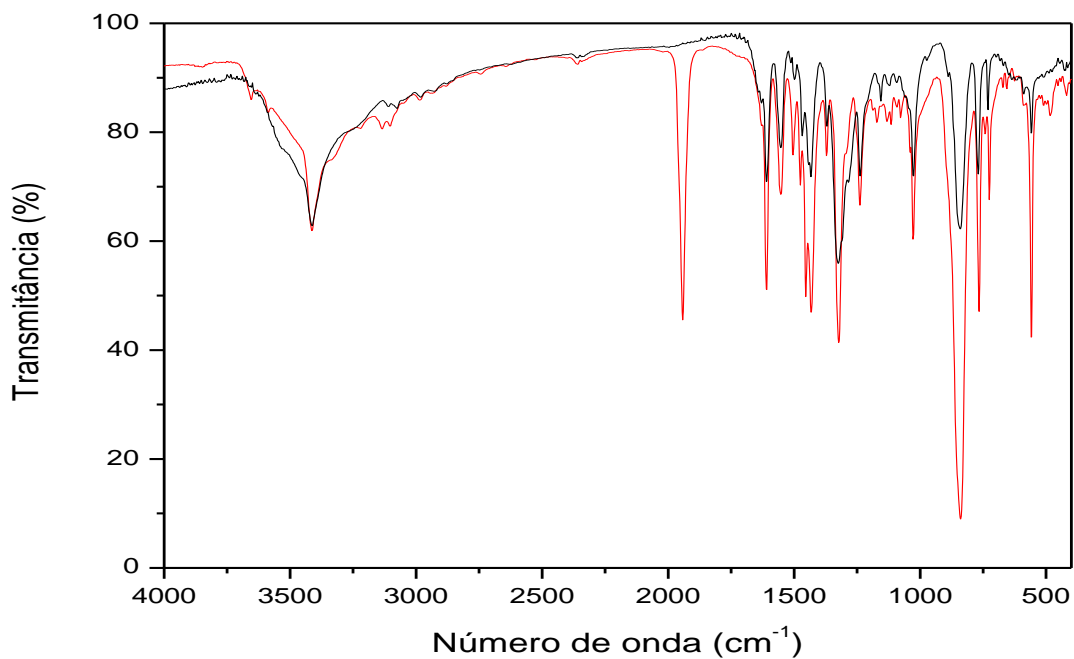


Figura 19 - Espectros na região do infravermelho do *cis*-[RuNO(nam)(bpy)₂](PF₆)₄ (vermelho) e do *cis*-[RuNO₂(nam)(bpy)₂](PF₆)₄ (preto).

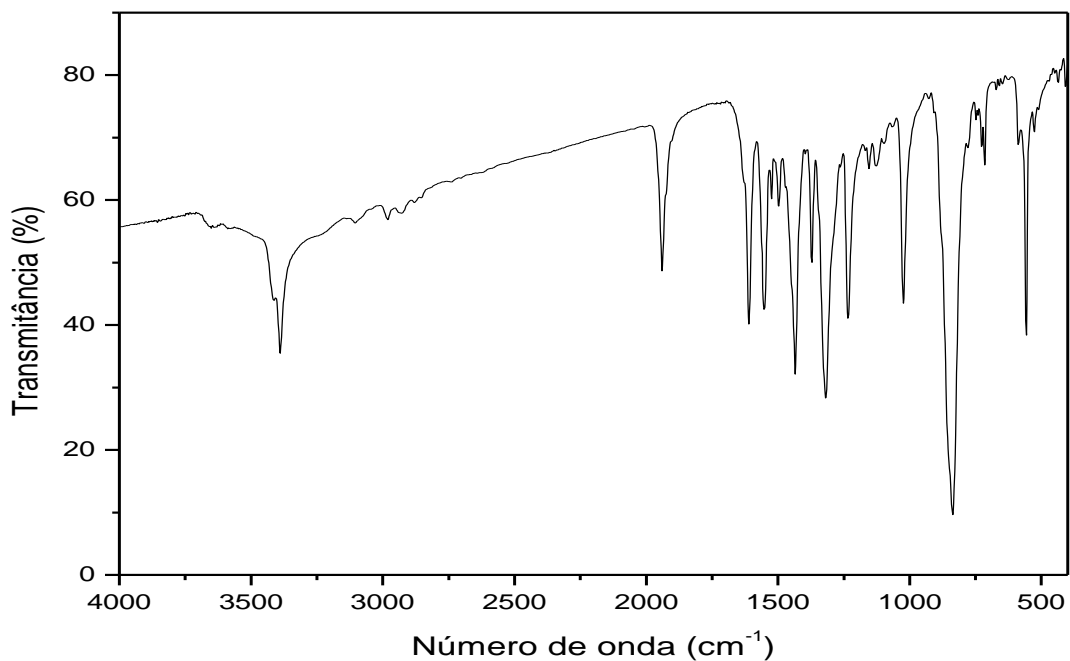


Figura 20 - Espectro na região do infravermelho do *cis*-[RuNO(nam)(phen)₂](PF₆)₄ em KBr.

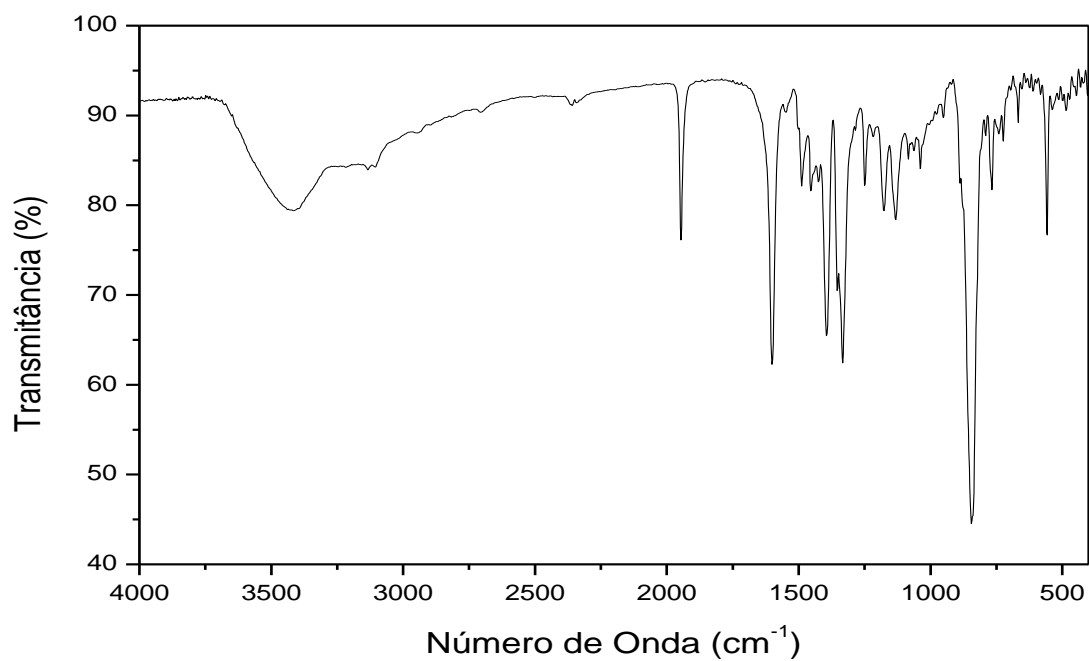


Figura 21 - Espectro na região do infravermelho do *cis*-[RuNO(am)(bpy)₂](PF₆)₄ em KBr.

A banda em torno de 1944 cm^{-1} , por comparação com complexos análogos contendo aminoácidos ou nitrito, foi atribuída ao νNO no fragmento $\{\text{RuNO}\}^6$. A pequena variação neste estiramento nos complexos em estudo está condizente com o isômero *cis*, pois nessa configuração o coligante, nestes casos os corantes, não influenciam significativamente na nuvem eletrônica sobre o grupo NO, como ilustra a (Tabela 5), tendo como conseqüência valores de estiramento de ligação N-O próximos em diferentes complexos.

Tabela 5 – Número de onda do νNO nos complexos de rutênio com fragmento $\{\text{RuNO}\}^6$

Composto	Número de onda (cm^{-1})
<i>cis</i> -[RuNO(am)(phen) ₂](PF ₆) ₄	1944
<i>cis</i> -[RuNO(nam)(phen) ₂](PF ₆) ₄	1940
<i>cis</i> -[RuNO(nam)(bpy) ₂](PF ₆) ₄	1942
<i>cis</i> -[RuNO(am)(bpy) ₂](PF ₆) ₄	1946
** <i>cis</i> -[RuNO(NO ₂)(phen) ₂](PF ₆) ₂	1936
* <i>cis</i> -[RuNO(met)(phen) ₂](PF ₆) ₃	1939
* <i>cis</i> -[RuNO(his)(phen) ₂](PF ₆) ₃	1939
* <i>cis</i> -[Ru(NO)(his)(bpy) ₂](PF ₆) ₃	1948
** <i>cis</i> -[Ru(NO)(NO ₂)(bpy) ₂](PF ₆) ₂	1940
* <i>cis</i> -[Ru(NO)(met)(bpy) ₂](PF ₆) ₃	1942
** <i>cis</i> -[Ru(NO)(Cl)(bpy) ₂](PF ₆) ₂	1931
** <i>cis</i> -[RuNO(Cl)(phen) ₂](PF ₆) ₂	1932

* SÁ, 2010; ** GOWDIN e col., 1970.

Como mencionado antes, os orbitais d que tem simetria e energia para estarem envolvidos na retrodoação são d_{zx} , d_{zy} e d_{xy} . Porém, em ligantes que estão em *trans* o orbital d_{xy} não está envolvido, então o centro metálico usa os mesmos orbitais d (d_{zy} e d_{zx}) para retrodoar densidade eletrônica para os ligantes que estão em *trans*. Enquanto que em ligantes que estão *cis*, estes três orbitais estão envolvidos, no entanto, um dos ligantes que está em *cis* recebe densidade eletrônica dos orbitais d_{zx} e d_{zy} , e o outro do d_{zy} e d_{xy} . Deste modo, no isômero *trans* a retrodoação usa dois orbitais em comum do centro metálico, e no *cis* há somente um orbital em comum. Em qualquer caso, o ligante que for π -receptor mais forte retira

mais densidade eletrônica do centro metálico, todavia, isso interfere mais significativamente na densidade eletrônica retrodoada num ligante em *trans* do que em *cis*. Além disso, como já foi colocado, os corantes tem caráter de base dura, conferindo assim, valores próximos de estiramento N-O.

Em torno de $3700 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ se observam bandas largas e de intensidades médias típicas de $\nu\text{O-H}$ de água, mas não há bandas estreitas intensas ao redor 1640 cm^{-1} referente a deformação H-O-H [NAKAMOTO, 1978]. Estes dados sugerem que há moléculas de água hidratando o cátion complexo, o que está condizente a análise elementar.

Além da banda comentada acima, nos espectros vibracionais dos nitrosilo complexos, se observam várias bandas muito próximas umas das outras na faixa de 1600 a 1350 cm^{-1} referentes à $\nu\text{C=C}$ dos derivados fenotiazínicos e dos ligantes polipiridínicos, mas que tem contribuição das bandas $\nu\text{C=N}_{\text{assim}}$ e $\nu\text{C=N}_{\text{sim}}$ dos mesmos.

Não foi observado nenhum deslocamento significativo nas bandas dos corantes. O mesmo ocorre no complexo $[\text{HgCl}_3(\text{am})]$ obtido por RAJ e col, 2007. Porém, são observadas nos espectros vibracionais dos nitrosilo complexos, alterações nas intensidades das bandas vibracionais atribuídas ao νCSC , simétrico ao redor de 1070 cm^{-1} quando comparadas com estas bandas no espectro do corante não coordenado. No espectro vibracional do azul de metileno não coordenado (Figura 22), a banda de estiramento $\text{CSC}_{\text{assim}}$ 1070 cm^{-1} tem intensidade semelhante a da banda ao lado, em menor número de onda 1037 cm^{-1} , atribuída a $\beta\text{C-H}$. Contrastando com o espectro dos nitrosilo complexos que no espectro do complexo com *am*, a banda em 1070 cm^{-1} tem intensidade menor do que a banda em 1037 cm^{-1} . Algo semelhante ocorre no complexo com NAM.

Estes fatos sugerem que os modos vibracionais $\nu\text{CSC}_{\text{assim}}$ nos corantes coordenados são permitidos, porém, menos prováveis do que nos corantes não coordenados. Os fatos relatados estão em conformidade com a proposta levantada inicialmente de os corantes estarem coordenados via átomo de enxofre.

Nota-se ainda em torno de 850 cm^{-1} um sinal largo e intenso, e outro sinal estreito e de intensidade média em torno de 550 cm^{-1} típicas do contraíon PF_6^- .

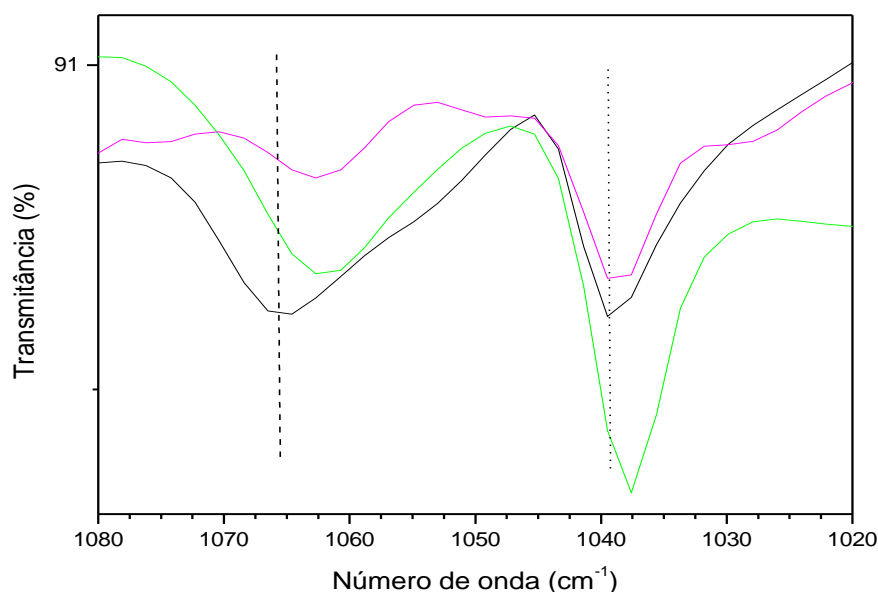


Figura 22 – Recorte dos espectros na região do infravermelho do AM (**preto**), *cis*-[RuNO(am)(phen)₂](PF₆)₄ (**verde**) e *cis*-[RuNO(am)(bpy)₂](PF₆)₄ (**rosa**), todos em KBr.

Tabela 6 - Número de onda das principais bandas, e as respectivas atribuições propostas, nos espectros na região do infravermelho dos complexos e ligantes

Composto	Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
AM	3700 – 3200	vO-H (hidratação)
	3200 - 2800	vC-H (-CH ₃ , -CH)
	1600 – 1350	vC=C
	1443 e 1393	contribuição das bandas vC=N _{assim} e vC=N _{sim} respectivamente.
	1070	vC-S-C _{assim}
	1037	βC-H
NAM	3700 – 3200	vO-H (hidratação) vN-H
	3200 - 2800	vC-H (-CH ₃ , -CH ₂ , -CH)
	1600 – 1350	vC=C

	1443 e 1393	contribuição das bandas $\nu\text{C}=\text{N}_{\text{assim}}$ e $\nu\text{C}=\text{N}_{\text{sim}}$ respectivamente.
	1064	$\nu\text{C}-\text{S}-\text{C}_{\text{assim}}$
	1029	$\beta\text{C}-\text{H}$
<i>cis-</i> [RuNO(am)(phen) ₂](PF ₆) ₄	3700 – 3200	$\nu\text{O}-\text{H}$ (hidratação)
	3200 - 2800	$\nu\text{C}-\text{H}$ (-CH ₃ , -CH) (phen e am)
	1600 – 1350	$\nu\text{C}=\text{C}$ (am e phen)
	1443 e 1393	contribuição das bandas $\nu\text{C}=\text{N}_{\text{assim}}$ e $\nu\text{C}=\text{N}_{\text{sim}}$ respectivamente (am e phen)
	1068	$\nu\text{C}-\text{S}-\text{C}_{\text{assim}}$ (am)
	1037	$\beta\text{C}-\text{H}$ (am)
	840 e 557	$\nu\text{P}-\text{F}$ (PF ₆ ⁻)
<i>cis-</i> [RuNO(nam)(phen) ₂](PF ₆) ₄	3700 – 3200	$\nu\text{O}-\text{H}$ (hidratação) $\nu\text{N}-\text{H}$
	3200 - 2800	$\nu\text{C}-\text{H}$ (-CH ₃ , -CH ₂ , -CH)
	1600 – 1350	$\nu\text{C}=\text{C}$
	1443 e 1393	contribuição das bandas $\nu\text{C}=\text{N}_{\text{assim}}$ e $\nu\text{C}=\text{N}_{\text{sim}}$ respectivamente.
	1064	$\nu\text{C}-\text{S}-\text{C}_{\text{assim}}$
	1029	$\beta\text{C}-\text{H}$
	835 e 557	$\nu\text{P}-\text{F}$ (PF ₆ ⁻)
<i>cis-</i> [RuNO(nam)(bpy) ₂](PF ₆) ₄	3700 – 3200	$\nu\text{O}-\text{H}$ (hidratação) $\nu\text{N}-\text{H}$
	3200 - 2800	$\nu\text{C}-\text{H}$ (-CH ₃ , -CH ₂ , -CH)
	1600 – 1350	$\nu\text{C}=\text{C}$
	1443 e 1393	contribuição das bandas $\nu\text{C}=\text{N}_{\text{assim}}$ e $\nu\text{C}=\text{N}_{\text{sim}}$

		respectivamente.
	1064	$\nu\text{C-S-C}_{\text{assim}}$
	1029	$\beta\text{C-H}$
	838 e 557	$\nu\text{P-F (PF}_6^-)$
<i>cis</i> -[RuNO(am)(bpy) ₂](PF ₆) ₄	3700 – 3200	$\nu\text{O-H (hidratação)}$
	3200 - 2800	$\nu\text{C-H (-CH}_3, \text{-CH) (phen e am)}$
	1600 – 1350	$\nu\text{C=C (am e phen)}$
	1443 e 1393	contribuição das bandas $\nu\text{C=N}_{\text{assim}}$ e $\nu\text{C=N}_{\text{sim}}$ respectivamente (am e phen)
	1068	$\nu\text{C-S-C}_{\text{assim (am)}}$
	1037	$\beta\text{C-H (am)}$
	844 e 557	$\nu\text{P-F (PF}_6^-)$

Espectroscopia Raman dos nitrosilo complexos

A seguir os espectros Raman dos complexos *cis*-[RuNO(corante)(X-Y)₂](PF₆)₄ (Figuras 23 a 26) e dos corantes não coordenados (Figuras 24 e 26), obtidos pela análise dos sólidos. As atribuições dos máximos de intensidade Raman nos espectros (Tabela 7), foram fundamentadas com base na literatura [KURE e col, 1976; HUTCHINSON e col, 1984; XIAO e col, 2007; MERKLE e col, 2012; WOIKE e col, 1990; BENKO e col, 1983] e pela comparação entre estes espectros vibracionais.

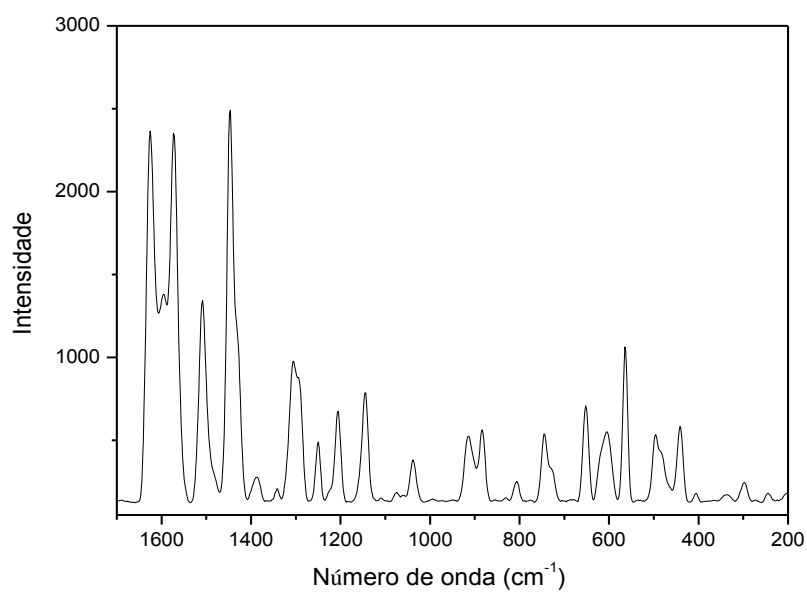


Figura 23 – Espectro Raman do *cis*-[RuNO(am)(phen)₂](PF₆)₄

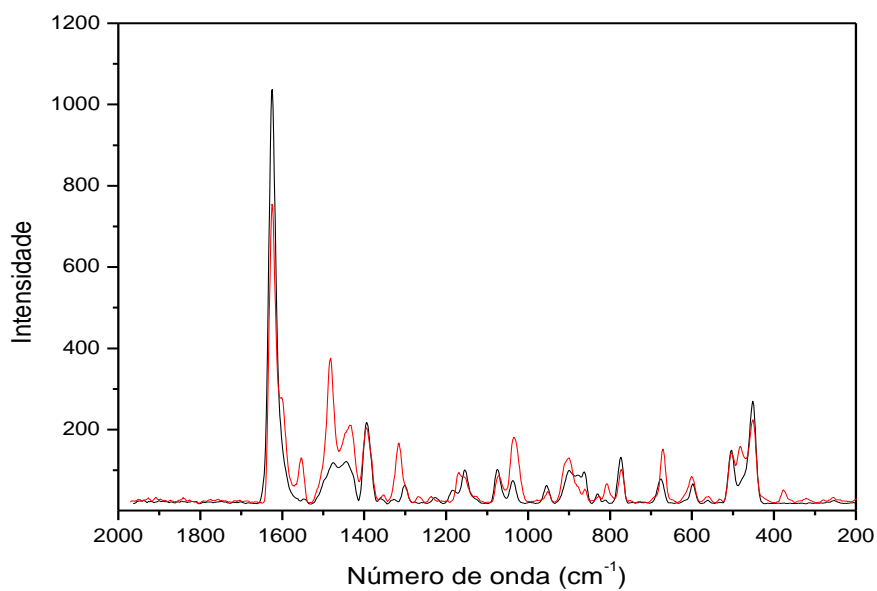


Figura 24 – Espectros Raman do *cis*-[RuNO(am)(bpy)₂](PF₆)₄ (vermelho) e AM (preto).

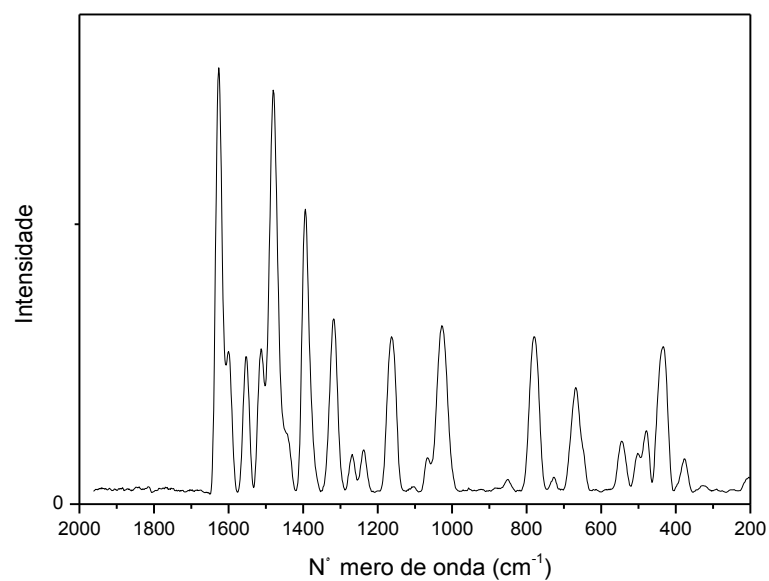


Figura 25 – Espectros Raman do *cis*-[RuNO(nam)(bpy)₂](PF₆)₄ (**preto**).

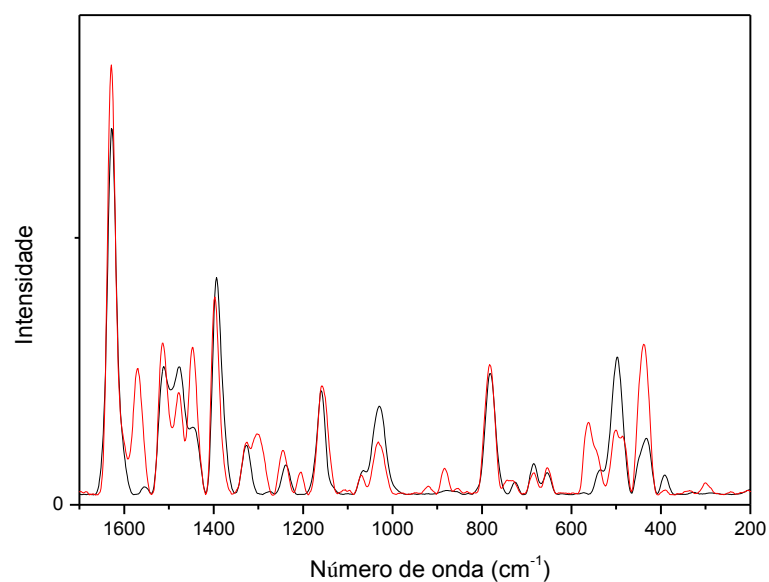


Figura 26 – Espectros Raman do *cis*-[RuNO(nam)(phen)₂](PF₆)₄ (**vermelho**) e (**preto**) NAM.

Nos espectros Raman dos nitrosilo complexos, entre 1630 e 1350 cm^{-1} , observa-se bandas que podem ser associadas com $\nu\text{C}=\text{C}$, com contribuição também de $\nu\text{C}=\text{N}_{\text{assim}}$ e $\nu\text{C}=\text{N}_{\text{sim}}$, tanto do corante quanto de X-Y, assim como foi na espectroscopia na região do infravermelho. Mas com o auxílio desta, pode-se destacar que a banda em torno de 1625 cm^{-1} seja associada a $\nu\text{C}=\text{C}$ do corante, enquanto a banda em torno de 1571 cm^{-1} seja associada a $\nu\text{C}=\text{C}$ do ligante bidentado. Na região entre 500 e 420 cm^{-1} também verificam-se sinais os quais podem ser atribuídos a δCNC , tanto do corante quanto de X-Y.

De modo semelhante à espectroscopia na região do infravermelho, são observadas, nos espectros Raman dos nitrosilo complexos, alterações nas intensidades das bandas vibracionais atribuídas ao νCSC , simétrico ao redor de 1070 cm^{-1} (Figuras 27 e 28).

Por exemplo, no espectro Raman do azul de metileno não coordenado, o estiramento $\nu\text{CSC}_{\text{assim}}$ 1074 cm^{-1} tem maior intensidade do que a banda de energia mais baixa, posicionada em 1037 cm^{-1} , atribuída a $\beta\text{C-H}$. Contrastando com o espectro dos nitrosilo complexos com este corante em que estes estiramentos estão com as intensidades invertidas, isto é, o estiramento $\nu\text{CSC}_{\text{assim}}$ tem menor intensidade do que $\beta\text{C-H}$, e no espectro do *cis*-[RuNO(am)(phen)₂](PF₆)₄ esta banda quase não é visualizada. Algo semelhante ocorre no complexo com NAM. Há alteração na razão entre as intensidades destas bandas. Na análise do espectro na região do infravermelho foi comentado que a banda em 1064 cm^{-1} atribuída a $\nu\text{CSC}_{\text{assim}}$ do novo azul de metileno no complexo *cis*-[RuNO(nam)(bpy)₂](PF₆)₄ não aparecia ou está deslocada. Entretanto, pelo espectro Raman, nota-se que não houve deslocamento significativo.

No espectro Raman foi possível notar alterações análogas nas bandas vibracionais atribuídas a νCSC assimétrico ao redor de 660 cm^{-1} (Figuras 29 e 30). Exemplo bem notável é no complexo *cis*-[RuNO(am)(phen)₂](PF₆)₄ em que o sinal atribuído $\nu\text{CSC}_{\text{sim}}$ em 674 cm^{-1} diminui tanto a intensidade que chega a não ser mais visualizado.

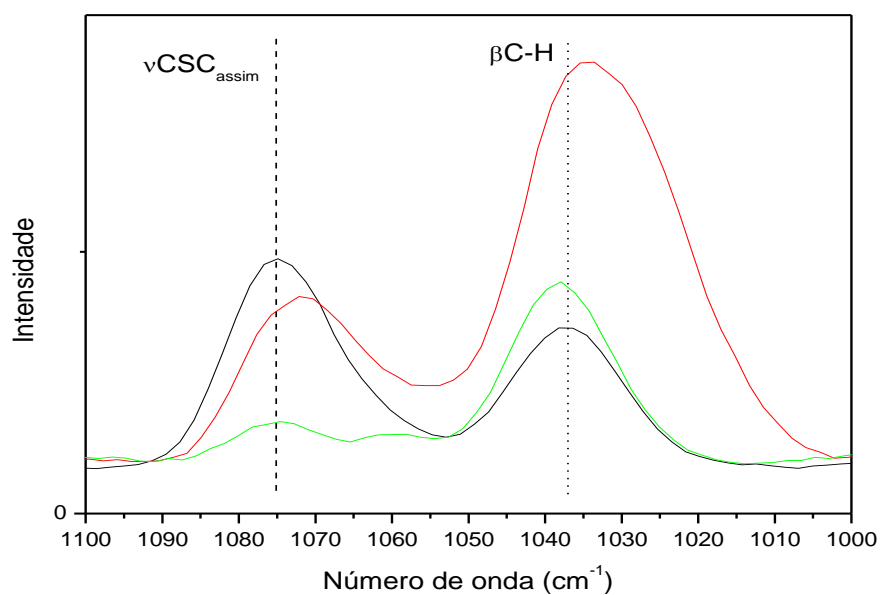


Figura 27 – Recorte dos espectros Raman entre 1100 a 1000 cm^{-1} do AM (**preto**), *cis*-[RuNO(am)(phen)₂](PF₆)₄ (**verde**) e *cis*-[RuNO(am)(bpy)₂](PF₆)₄ (**vermelho**).

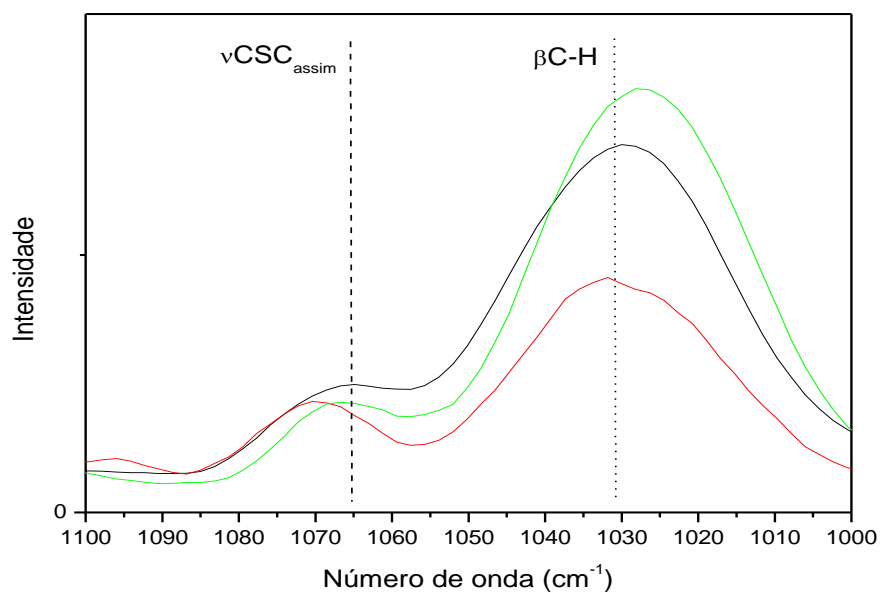


Figura 28 – Recorte dos espectros Raman entre 1100 a 1000 cm^{-1} do NAM (**preto**), *cis*-[RuNO(nam)(phen)₂](PF₆)₄ (**vermelho**) e *cis*-[RuNO(nam)(bpy)₂](PF₆)₄ (**verde**).

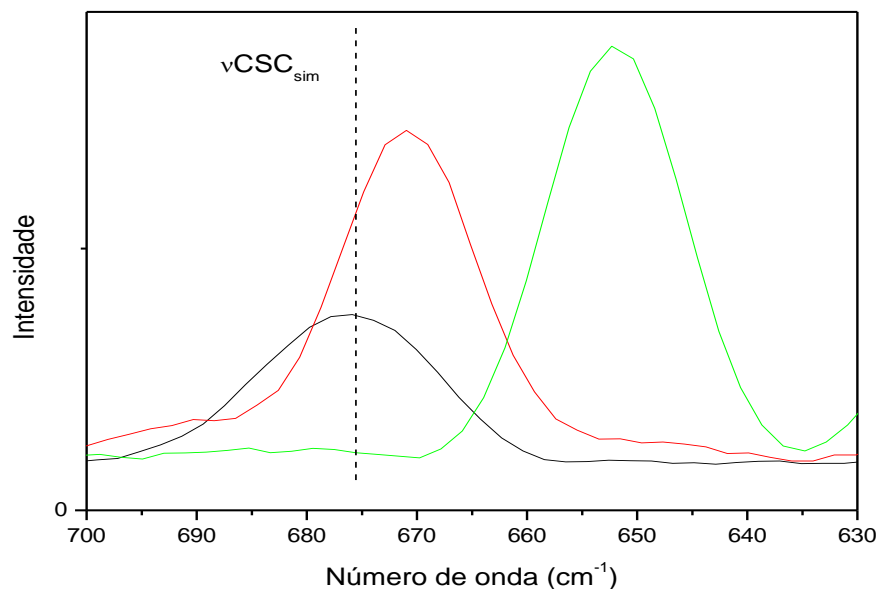


Figura 29 – Recorte dos espectros Raman entre 700 a 600 cm⁻¹ do AM (**preto**), *cis*-[RuNO(am)(phen)₂](PF₆)₄ (**verde**) e *cis*-[RuNO(am)(bpy)₂](PF₆)₄ (**vermelho**).

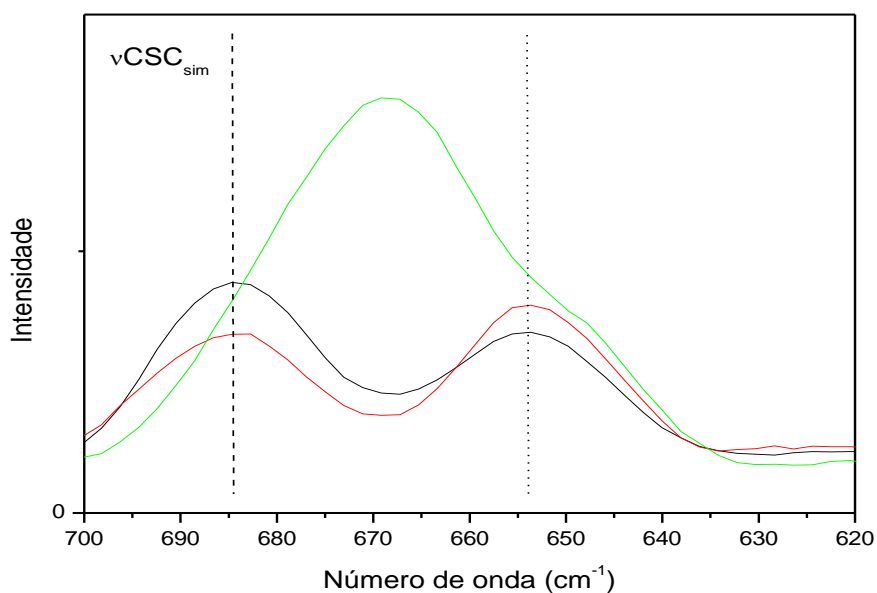


Figura 30 – Recorte dos espectros Raman entre 700 a 600 cm⁻¹ do NAM (**preto**), *cis*-[RuNO(nam)(phen)₂](PF₆)₄ (**vermelho**) e *cis*-[RuNO(nam)(bpy)₂](PF₆)₄ (**verde**).

Logo, como discutido na espectroscopia na região do infravermelho, as alterações nas bandas associadas aos modos vibracionais νCSC pode ser consequência da coordenação dos corantes via átomo de enxofre.

Os valores de $\nu\text{CSC}_{\text{assim}}$ e $\nu\text{CSC}_{\text{sim}}$ estão coerentes com valores de estiramentos de ligações simples entre o carbono e o enxofre. Isto é condizente com os dados de raios-X encontrados por RAJ e col, 2007, respaldando a proposta de que o enxofre contribui em baixa extensão para a deslocalização eletrônica. Logo, sendo o enxofre o átomo doador, isso está em conformidade com a sugestão de os corantes terem caráter de π -receptor fraco ou não ser π -receptor frente ao Ru(II).

O estiramento NO, o qual foi visualizado nos espectros na região do infravermelho dos nitrosilo complexos, não aparece no espectro Raman, sendo então um modo vibracional não ativo na espectroscopia Raman. Em contrapartida, no espectro de Raman foi possível atribuir algumas bandas entre 650 e 450 cm^{-1} ao $\nu\text{Ru-NO}\{\text{RuNO}\}^6$ e $\delta\text{Ru-NO}\{\text{RuNO}\}^6$ [MERKLE e col, 2012; WOIKE e col, 1990].

Tabela 7 – Número de onda das principais bandas, e as respectivas atribuições propostas, nos espectros Raman dos complexos e ligantes.

Composto	Número de onda (cm^{-1})	Atribuição
Composto	Número de onda (cm^{-1})	Atribuição
AM	1630 – 1350 1443 e 1393	$\nu\text{C=C}$ contribuição das bandas $\nu\text{C=N}_{\text{assim}}$ e $\nu\text{C=N}_{\text{sim}}$ respectivamente.
	1070	$\nu\text{C-S-C}_{\text{assim}}$
	1037	$\beta\text{C-H}$
	674	$\nu\text{C-S-C}_{\text{sim}}$
	599	$\delta\text{C-S-C}$
	507	$\delta\text{C-N-C}$
	453	

NAM	1630 – 1350	$\nu\text{C}=\text{C}$
	1443 e 1393	contribuição das bandas $\nu\text{C}=\text{N}_{\text{assim}}$ e $\nu\text{C}=\text{N}_{\text{sim}}$ respectivamente.
	1064	$\nu\text{C}-\text{S}-\text{C}_{\text{assim}}$
	1029	$\beta\text{C}-\text{H}$
	653	$\nu\text{C}-\text{S}-\text{C}_{\text{sim}}$
	534	$\delta\text{C}-\text{S}-\text{C}$
	498	$\delta\text{C}-\text{N}-\text{C}$
	432	
<i>cis</i> -[RuNO(am)(phen) ₂](PF ₆) ₄	1630 – 1350	$\nu\text{C}=\text{C}$
	1571	contribuição maior $\nu\text{C}=\text{C}$ (phen)
	1443 e 1393	contribuição das bandas $\nu\text{C}=\text{N}_{\text{assim}}$ e $\nu\text{C}=\text{N}_{\text{sim}}$ respectivamente.
	1074	$\nu\text{C}-\text{S}-\text{C}_{\text{assim}}$
	1037	$\beta\text{C}-\text{H}$ (am)
	?	$\nu\text{C}-\text{S}-\text{C}_{\text{sim}}$
	604	$\delta\text{C}-\text{S}-\text{C}$
	620	$\nu\text{Ru}-\text{NO} \{ \text{RuNO} \}^6$
	485	$\delta\text{Ru}-\text{NO} \{ \text{RuNO} \}^6$
	506	$\delta\text{C}-\text{N}-\text{C}$ (am)
	453	
<i>cis</i> -[RuNO(nam)(phen) ₂](PF ₆) ₄ .	1630 – 1350	$\nu\text{C}=\text{C}$
	1443 e 1393	contribuição das bandas $\nu\text{C}=\text{N}_{\text{assim}}$ e $\nu\text{C}=\text{N}_{\text{sim}}$ respectivamente.
	1569	$\nu\text{C}=\text{C}$ (phen)
	1070	$\nu\text{C}-\text{S}-\text{C}_{\text{assim}}$
	1031	$\beta\text{C}-\text{H}$ (nam)
	653	$\nu\text{C}-\text{S}-\text{C}_{\text{sim}}$

	565	$\nu_{\text{Ru-NO}} \{ \text{RuNO} \}^6$
	546	$\delta_{\text{C-S-C}}$
	501	$\delta_{\text{C-N-C}}$
	435	
	481	$\delta_{\text{Ru-NO}} \{ \text{RuNO} \}^6$
<i>cis</i> -[RuNO(nam)(bpy) ₂](PF ₆) ₄	1630 – 1350 1443 e 1393	$\nu_{\text{C=C}}$ contribuição das bandas $\nu_{\text{C=N}_{\text{assim}}}$ e $\nu_{\text{C=N}_{\text{sim}}}$ respectivamente.
	1599	$\nu_{\text{C=C}}$ (bpy)
	1066	$\nu_{\text{C-S-C}_{\text{assim}}}$
	1027	$\beta_{\text{C-H}}$ (nam)
	645	$\nu_{\text{C-S-C}_{\text{sim}}}$
	551	$\nu_{\text{Ru-NO}} \{ \text{RuNO} \}^6$
	540	$\delta_{\text{C-S-C}}$
	478	$\delta_{\text{Ru-NO}} \{ \text{RuNO} \}^6$
	501	$\delta_{\text{C-N-C}}$
	434	
<i>cis</i> -[RuNO(am)(bpy) ₂](PF ₆) ₄	1630 – 1350 1443 e 1393	$\nu_{\text{C=C}}$ contribuição das bandas $\nu_{\text{C=N}_{\text{assim}}}$ e $\nu_{\text{C=N}_{\text{sim}}}$ respectivamente.
	1601	$\nu_{\text{C=C}}$ (bpy)
	1072	$\nu_{\text{C-S-C}_{\text{assim}}}$
	1035	$\beta_{\text{C-H}}$ (am)
	670	$\nu_{\text{C-S-C}_{\text{sim}}}$
	599	$\delta_{\text{C-S-C}}$
	606	$\nu_{\text{Ru-NO}} \{ \text{RuNO} \}^6$
	482	$\delta_{\text{Ru-NO}} \{ \text{RuNO} \}^6$
	507	$\delta_{\text{C-N-C}}$
	453	

Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H dos nitrosilo complexos

Abaixo se encontra o espectro de RMN ^1H do *cis*-[RuNO(am)(phen) $_2$](PF $_6$) $_4$ (Figuras 31 e 32). As atribuições dos deslocamentos químicos no espectro de RMN ^1H que seguem abaixo (Tabela 8), foram feitas levando-se em consideração as integrais, as multiplicidades e as constantes de acoplamento, tendo como base os espectros de RMN ^1H do azul de metileno (Figura 33 e Tabela 9) e 1,10'-fenantrolina, não coordenados e coordenados da literatura [RAJ e col, 2007; SAUAIA e col, 2003; MORI e col, 1998; Spectral Database for Organic Compounds SDBS].

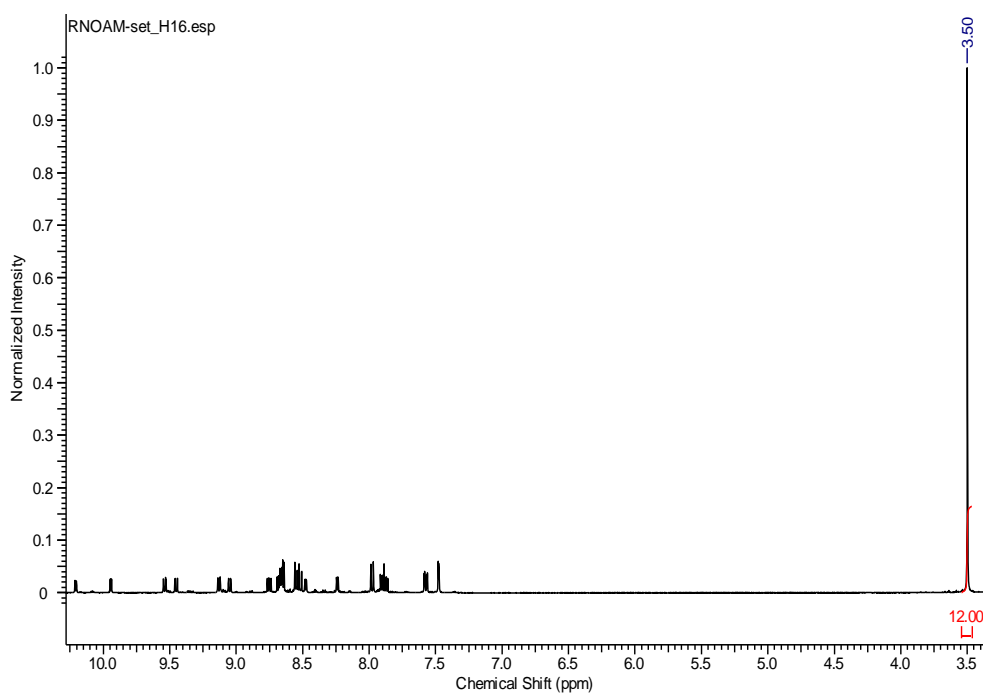


Figura 31 – RMN ^1H do *cis*-[RuNO(am)(phen) $_2$](PF $_6$) $_4$ em acetona deuterada 500 MHz

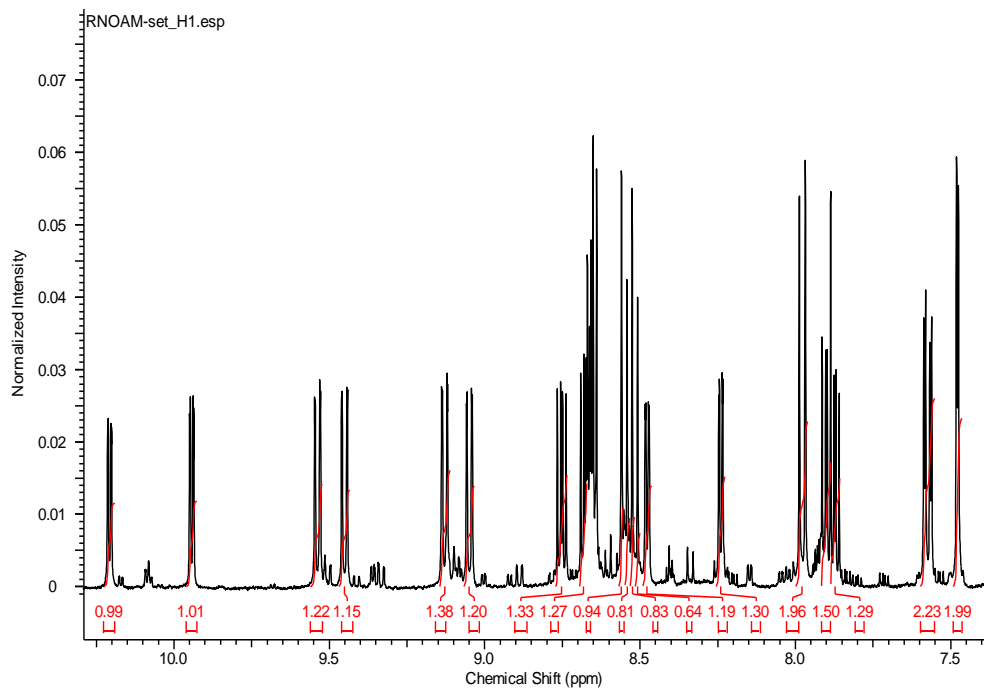


Figura 32 – Recorte (alto δ) do RMN ^1H do *cis*-[RuNO(am)(phen) $_2$](PF $_6$) $_4$ em acetona deuterada, 500 MHz

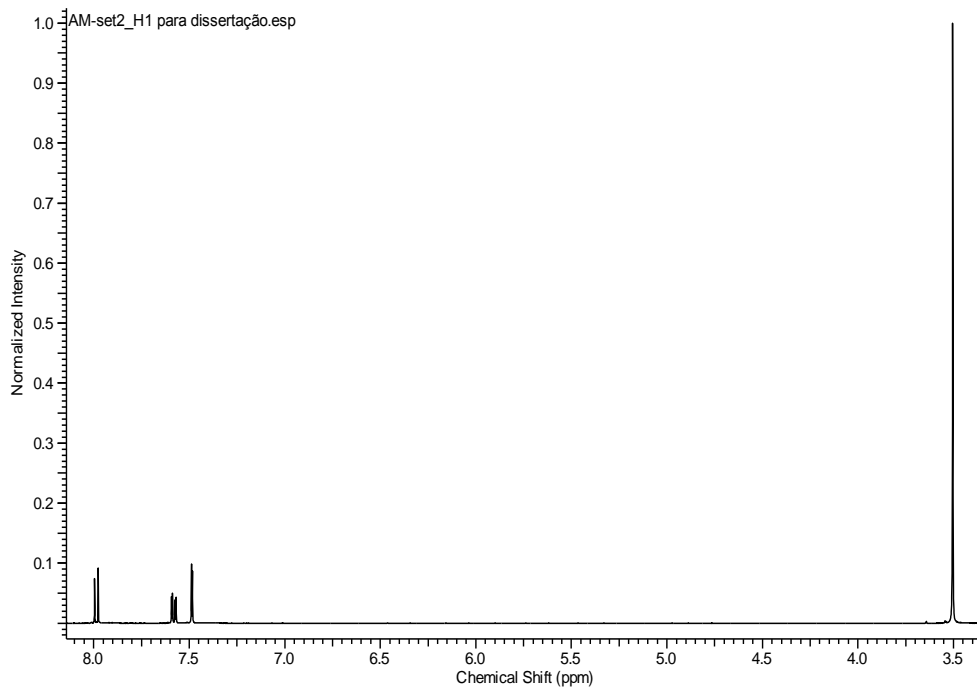


Figura 33– RMN ^1H do AM em acetona deuterada 500 MHz

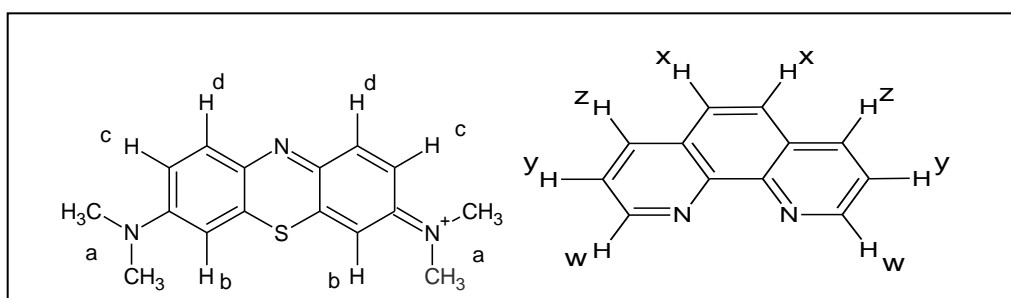


Figura 34 – Estruturas dos ligantes e as respectivas sinalizações na tabela de RMN ^1H

Tabela 8 – Deslocamento químico, integral, multiplicidade e constante de acoplamento dos hidrogênios no complexo *cis*-[RuNO(am)(phen)₂](PF₆)₄.

Identificação do hidrogênio	Deslocamento químico (ppm)	Integral aproximada alusiva ao nº de hidrogênio(s)	Multiplicidade	Constante de acoplamento J (Hz)
a	3.50	12	s	-
b	7.48	2	d	2.81
c	7.57	2	dd	9.47, 2.81
y	7.87	1	dd	5.25, 8,12
y	7.91	1	dd	5.39, 8,45
d	7.98	2	d	9.47
w	8.24	1	dd	5.61, 1.05
w	8.48	1	dd	5.26, 1.05
x	8.51	1	s	-
x	8.53	1	s	-
x	8.54	1	s	-
x	8.56	1	s	-
y	8,68	1	dd	5.28, 8,38
y	8.75	1	dd	8.24, 5.44
z	9.05	1	dd	8.25, 1.23
z	9.13	1	dd	8.25, 1.23
z	9.45	1	dd	8.42, 1.05
z	9.54	1	dd	8.42, 1.05
w	9.94	1	dd	5.44, 1.23
w	10.21	1	dd	5.26, 1.05

Tabela 9 – Deslocamento químico, integral, multiplicidade e constante de acoplamento dos hidrogênios no AM.

Identificação do hidrogênio	Deslocamento químico (ppm)	Integral aproximada alusiva ao nº de hidrogênio(s)	Multiplicidade	Constante de acoplamento J (Hz)
a*	3.50	12	s	-
b*	7.49	2	d	2.81
c*	7.58	2	dd	9.82, 2.81
d*	7.99	2	d	9.82

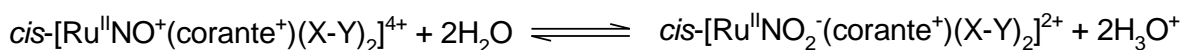
Como cada hidrogênio dos dois ligantes *phen* tem um dado deslocamento químico, isto indica que são hidrogênios quimicamente diferentes no complexo. O que está coerente com uma configuração *cis*, pois nesta situação a espécie tem um menor número de elementos de simetria, culminando numa maior quantidade de sinais do que quando comparado com o isômero *trans*.

O mesmo não ocorre com o azul de metileno. Não é verificada nenhuma alteração significativa no deslocamento químico referente aos hidrogênios dos corantes. A presença de um único pico em 3,50 ppm e com integral referente a doze hidrogênios são alusivos aos grupos $-CH_3$ das aminas terciárias, e isto indica que estes hidrogênios são quimicamente equivalentes, indicativo de que a coordenação do corante não é via o nitrogênio do grupo amina.

Este fato, juntamente com os dados relatados anteriormente de espectroscopia na região do UV-Vis e infravermelho, espectroscopia Raman e análise elementar, e os dados da literatura respaldam a proposta dos corantes estarem coordenados ao Ru(II) via átomo de enxofre.

Reatividade dos nitrosilo complexos frente à água

Como relatado anteriormente, constatou-se que os compostos *cis*-[RuNO(L)(X-Y)₂](PF₆)₄ em água tem alterações significativas em seus espectros eletrônicos de UV-vis com a variação do pH, devido ao equilíbrio entre as espécies NO₂⁻ e NO⁺ coordenadas, representado pela Equação 13. Relacionando medidas de absorvância em torno de 420 nm ($d\pi$ -Ru(II)→ π^* (NO₂⁻, bpy ou phen)) que apresentam alterações sistemáticas com a variação do pH (Figuras 35 a 38), foi possível estimar o logaritmo da constante de equilíbrio efetuando o tratamento de dados através do método da primeira e/ou segunda derivada (Tabela 10), uma vez que a curva de absorvância (~420 nm) versus pH trata-se de uma sigmóide (curva em formato de “S”) [PREVIDELLO e col, 2006].



Equação 13

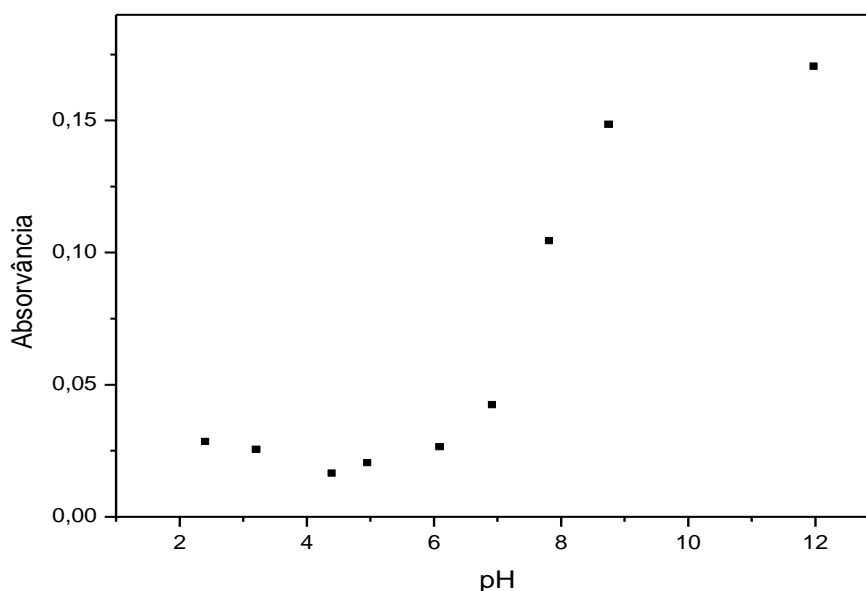


Figura 35 - Absorvância em 429 nm em função do pH para o sistema *cis*-[RuNO(am)(phen)₂]⁴⁺/ *cis*-[RuNO₂(am)(phen)₂]²⁺

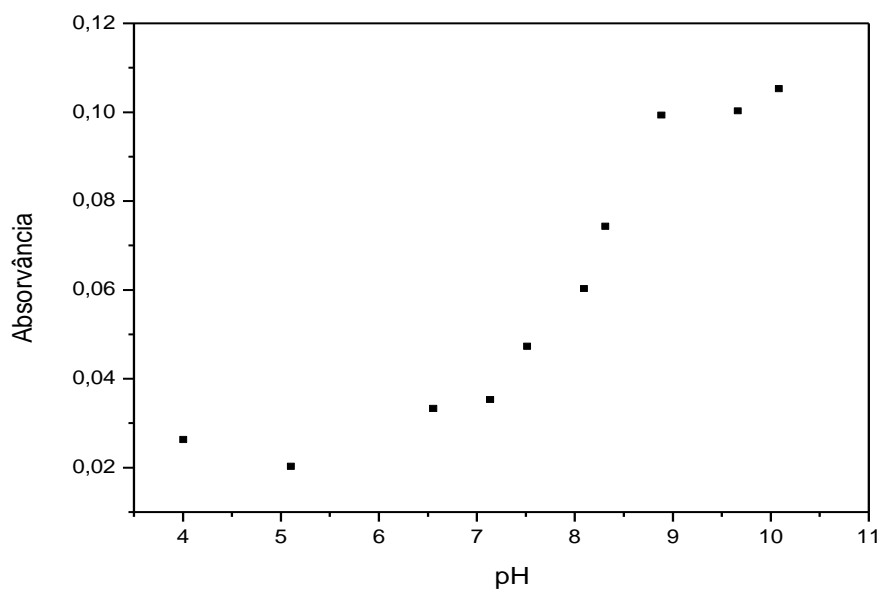


Figura 36 - Absorvância em 420 nm em função do pH para o sistema *cis*- $[\text{RuNO}(\text{nam})(\text{phen})_2]^{4+}/\textit{cis}$ - $[\text{RuNO}_2(\text{nam})(\text{phen})_2]^{2+}$

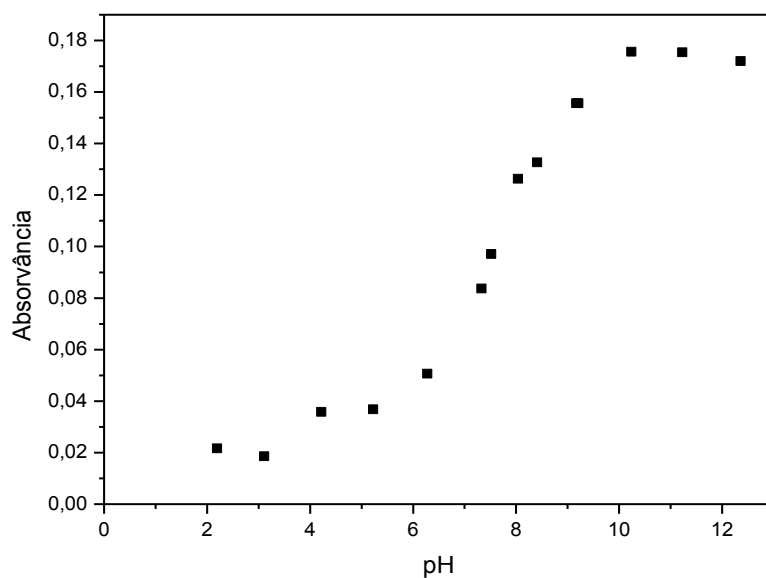


Figura 37 - Absorvância em 399 nm em função do pH para o sistema *cis*- $[\text{RuNO}(\text{nam})(\text{bpy})_2]^{4+}/\textit{cis}$ - $[\text{RuNO}_2(\text{nam})(\text{bpy})_2]^{2+}$

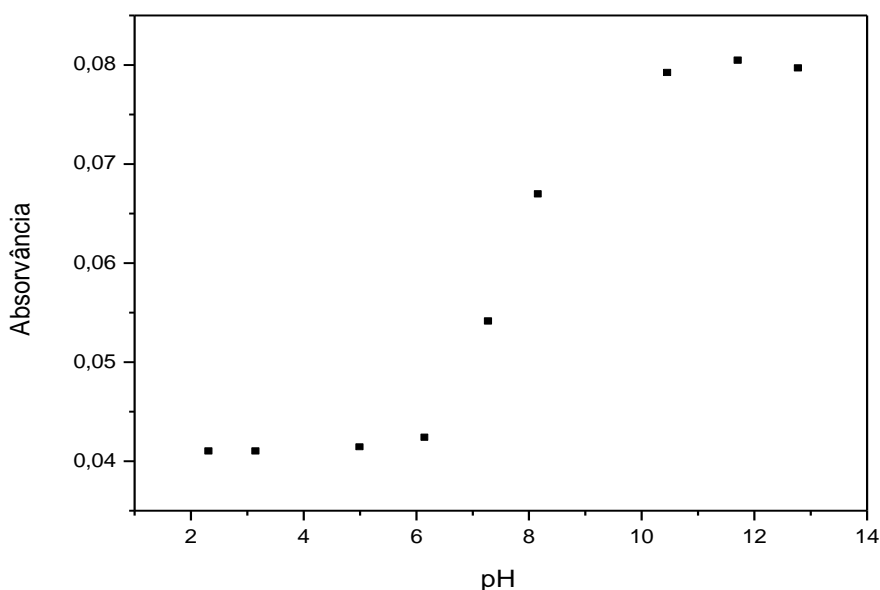


Figura 38 - Absorvância em 395 nm em função do pH para o sistema *cis*- $[\text{RuNO}(\text{am})(\text{bpy})_2]^{4+} / \textit{cis}$ - $[\text{RuNO}_2(\text{am})(\text{bpy})_2]^{2+}$

Tabela 10 – Negativo do logaritmo da constante referente ao equilíbrio $\{\text{RuNO}\}^6 / [\text{Ru}^{\text{II}}\text{-NO}_2^-]$

Sistema	pK _a (±0,2)
<i>cis</i> - $[\text{RuNO}(\text{am})(\text{phen})_2]^{4+} / \textit{cis}$ - $[\text{RuNO}_2(\text{am})(\text{phen})_2]^{2+}$	7,5
<i>cis</i> - $[\text{RuNO}(\text{nam})(\text{phen})_2]^{4+} / \textit{cis}$ - $[\text{RuNO}_2(\text{nam})(\text{phen})_2]^{2+}$	7,8
<i>cis</i> - $[\text{RuNO}(\text{nam})(\text{bpy})_2]^{4+} / \textit{cis}$ - $[\text{RuNO}_2(\text{nam})(\text{bpy})_2]^{2+}$	7,7
<i>cis</i> - $[\text{RuNO}(\text{am})(\text{bpy})_2]^{4+} / \textit{cis}$ - $[\text{RuNO}_2(\text{am})(\text{bpy})_2]^{2+}$	7,6

Abaixo do pH 7,5, a maior parte das espécies estão na forma de nitrosilo complexo. Com adição de hidroxilas, aumenta a concentração destas e diminui a concentração de íons hidrônio no meio, ao ponto de a reação de formação dos complexos com a base de Lewis nitrito ser cineticamente mais favorecida, deslocando o equilíbrio químico no sentido de formação de $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{-NO}_2^-]$. Até chegar uma situação em que a concentração de nitrosilo complexo é igual ao de nitro

complexo, obtendo assim o negativo do logaritmo da constante de equilíbrio ($\text{pH} = \text{pK}_a$). Acima de 7,5, predomina a quantidade de nitro complexo.

Os valores de pK_a encontrados estão muito próximos uns dos outros, levando em consideração o erro experimental. Isto mostra que as extensões das reações representadas de modo geral pela Equação 13 referente ao equilíbrio entre os nitrosilos e nitros complexos em água são bem próximas. O que pode ser devido a densidade eletrônica sobre o grupo NO ser semelhante, o que é evidenciado pelos estiramentos NO próximos vistos na espectroscopia na região do infravermelho.

Vale destacar que próximo ao pH fisiológico, com base nos valores de pK_a , há quase metade das espécies na forma de nitrosilo complexo que após estímulo podem liberar NO, o que trata-se de uma quantidade razoável ao comparar outros complexos nitrosilos [BOTTOMLEY, 1978]. Este resultado contribui para uma possível aplicação destes complexos em terapias.

É importante reiterar que o derivados fenotiazínicos não apresentaram variação no espectro nesta faixa de pH usada para determinar o pK_a . Estas espécies não apresentam equilíbrio ácido base de Bronsted-Lowry na forma catiônica a qual está coordenada, somente na forma reduzida, como será visto mais adiante [SCOTTI e col, 2006].

Eletroquímica dos nitrosilo complexos em solução aquosa

As Figuras 39 a 43 correspondem as curvas de corrente (I) em função do potencial (E vs Ag/AgCl) nas soluções aquosas, tampão BR pH = 3,0, dos complexos de formulação $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{corante})(\text{X-Y})_2]^{4+}$ ($10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em atmosfera de argônio, superpostos com os voltamogramas do $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{NO}_2)(\text{corante})(\text{X-Y})_2]^{2+}$ e dos corantes não coordenados.

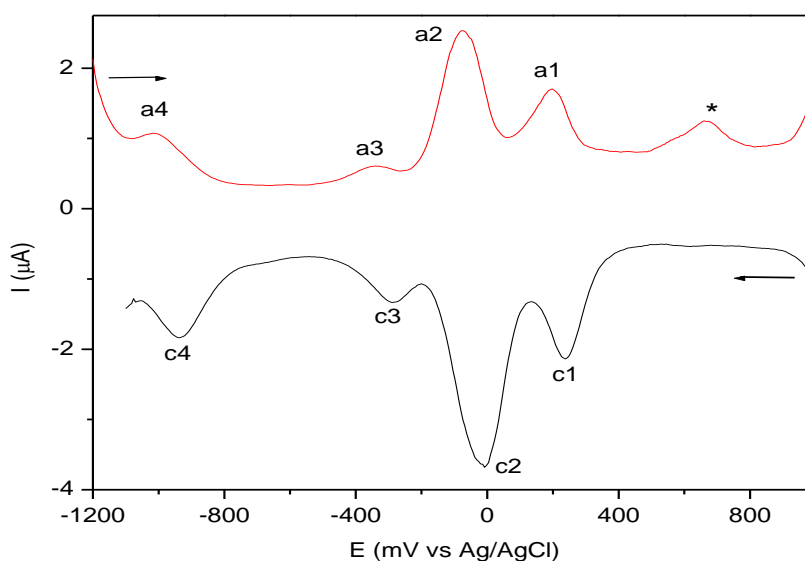


Figura 39 – Voltamogramas de pulso diferencial do $cis\text{-}[\text{RuNO}(\text{nam})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_4$ em tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH = 3,0. Varredura catódica (**preto**) e anódica (**vermelho**) 100 mV s^{-1} .

Nos voltamogramas dos nitrosilo complexos em solução aquosa ácida, há quatro ondas catódicas com anódicas correspondentes (Figura 39). Pela comparação dos voltamogramas destes com os dos corantes (Figuras 40 e 41), e por analogia aos complexos $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{aa})(\text{X-Y})_2]^{n+}$ (aa = metionina, histidina, imidazol, isonicotinamida) [SÁ, 2010; SILVA, 2004; SAUAIA e SILVA, 2003], pode-se inferir que as ondas c1, c3 e c4 estão relacionadas com o grupo NO, visto que estão ausentes nos voltamogramas dos corantes e que reações redox envolvendo centro metálico, neste caso Ru(II), em nitrosilo complexos de 1,10'-fenatrolina e 2,2'-bipiridina em geral estão acima de +2 V [CALLAHAN e col, 1977].

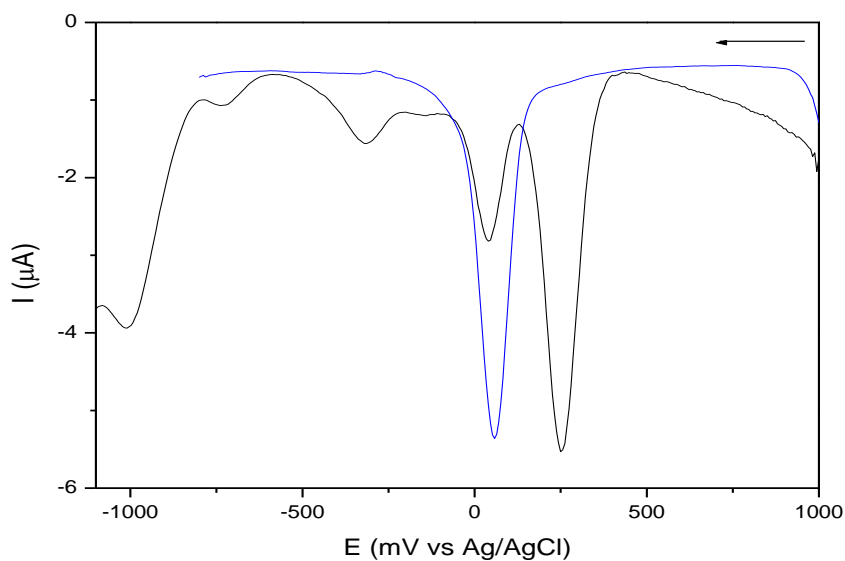


Figura 40 – Voltamogramas de pulso diferencial do *cis*-[RuNO(am)(bpy)₂](PF₆)₄ (preto) e AM (azul) em tampão BR 0,1 mol L⁻¹ pH = 3,0. Varreduras catódicas 100 mV s⁻¹.

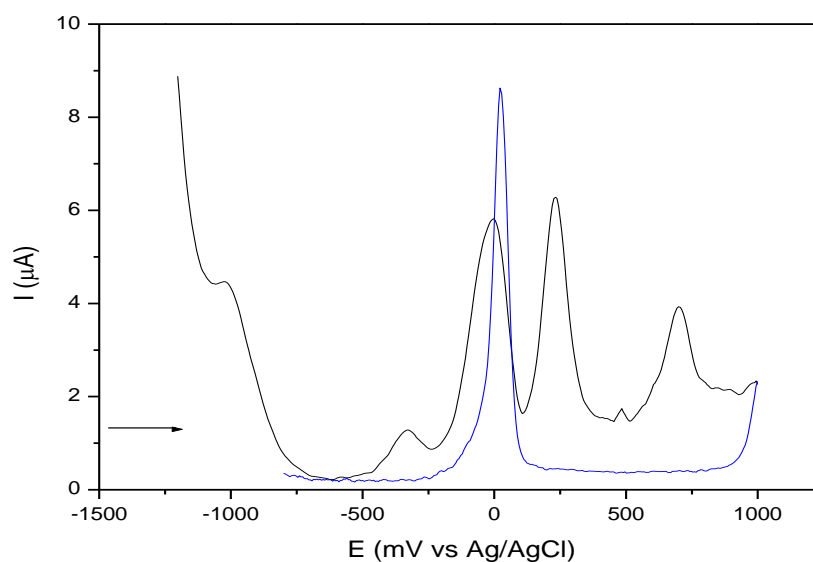


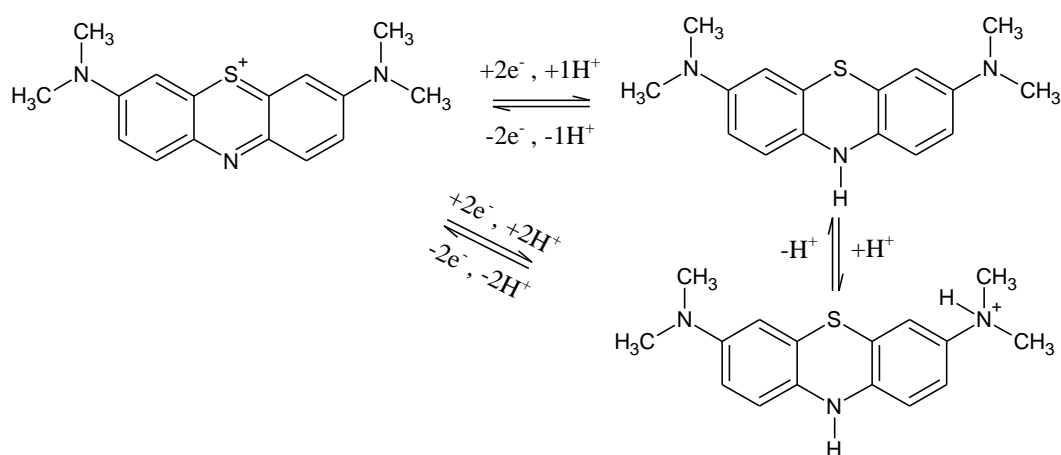
Figura 41 – Voltamogramas de pulso diferencial do *cis*-[RuNO(am)(bpy)₂](PF₆)₄ (preto) e AM (azul) em tampão BR 0,1 mol L⁻¹ pH = 3,0. Varreduras anódicas 100 mV s⁻¹.

Já a onda c2 pode-se atribuir a redução do corante coordenado, dado que no voltamograma do corante não coordenado exibe uma onda em potencial semelhante à observada no voltamograma do nitrosilo complexo (Tabela 11).

Tabela 11 - Potenciais de redução (mV versus Ag/AgCl) envolvendo os corantes coordenados partindo-se do $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{corante})(\text{X-Y})_2]^{4+}$ e não coordenados, em solução tampão BR (pH = 3,0).

Composto	E_{pc2} (mV)
AM	+58
NAM	+10
$cis\text{-}[\text{RuNO}(\text{am})(\text{phen})_2](\text{PF}_6)_4$	+82
$cis\text{-}[\text{RuNO}(\text{nam})(\text{phen})_2](\text{PF}_6)_4$	+22
$cis\text{-}[\text{RuNO}(\text{nam})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_4$	+12
$cis\text{-}[\text{RuNO}(\text{am})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_4$	+60

De acordo com a literatura [SCOTTI e col, 2006], a redução do corante não coordenado envolve dois elétrons, mas o potencial depende do pH devido ao equilíbrio entre o ácido de Bronsted-Lowry e a base conjugada (Esquema 4) (pKa = 5,6).



Esquema 4 – Reações redox e ácido base de Bronsted-Lowry do AM

Seja em pH abaixo ou acima de 5,6, a redução do azul de metileno forma uma espécie na qual há um hidrogênio ligado ao nitrogênio do anel. E abaixo de 5,6 o nitrogênio do grupo amina é protonado.

Com base nisso, e no fato das ondas catódicas atribuídas ao azul de metileno no nitrosilo complexo serem em potenciais semelhantes ao não coordenado em pH = 3,0, pode-se então sustentar, com maior contudência, a proposta que vem sendo defendida, de que o AM e o NAM estejam coordenados via átomo de enxofre.

Através de estímulo eletroquímico, nitrosilo complexos pode apresentar a liberação de NO, e ou apresentar reações paralelas resultando como produtos $\{\text{Ru-NO}\}^7$, $\{\text{Ru-NO}\}^8$, $\{\text{Ru-NH}_3\}$ [SÁ, 2010; SAUAIA e SILVA, 2003]. Diante disto, para os nitrosilo complexos contendo as bases de Lewis AM e NAM, foram conduzidos os estudos do mecanismo de eletrodo. Neste sentido aplicou-se potencial com carga controlada envolvendo um elétron em +150 mV e seis elétrons em -1000 mV, nas soluções contendo os complexos $\{\text{Ru-NO}\}^6$ em estudo.

Pela comparação entre os voltamogramas antes e após a eletrólise (Figura 42), verifica-se que com aplicação de potencial em +150 mV as ondas c1, c2 e c3 diminuem de intensidade, enquanto que com a aplicação de potencial em -1000 mV apenas a onda c1 diminui a intensidade e as ondas c3 e c4 aumentam de intensidade.

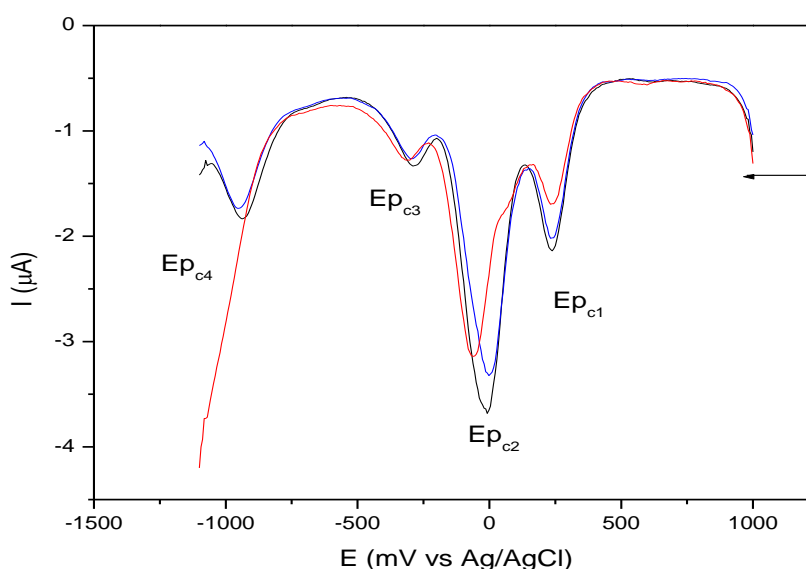
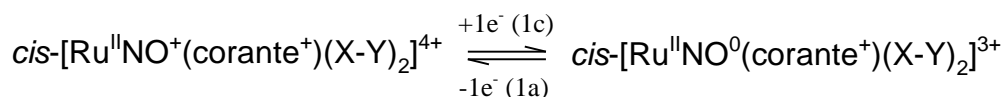
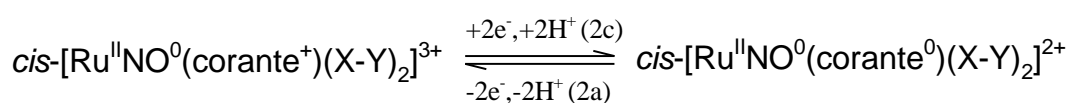


Figura 42 – Voltamogramas de pulso diferencial do $\text{cis-}[\text{RuNO}(\text{nam})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_4$ em tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH = 3,0. Inicial (**preto**), após $E_{\text{ap}} = +150 \text{ mV}$ (**processo envolvendo $1e^-$ em azul**) e $E_{\text{ap}} = -1000 \text{ mV}$ (**processo envolvendo $6e^-$ em vermelho**). Varreduras catódicas 100 mV s^{-1} .

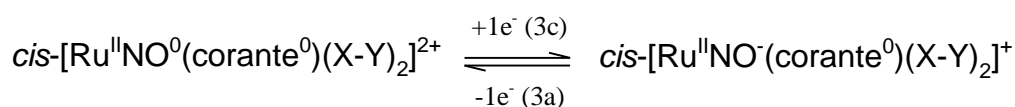
Estes fatos mostram que os processos relacionados às ondas c3 e c4 são dependentes do processo relacionado a onda c1, como o que ocorre com os complexos obtidos por SÁ, 2010. Com base nisso, pode-se fazer as atribuições descritas através das Equações 14 a 17 e Tabela 12.



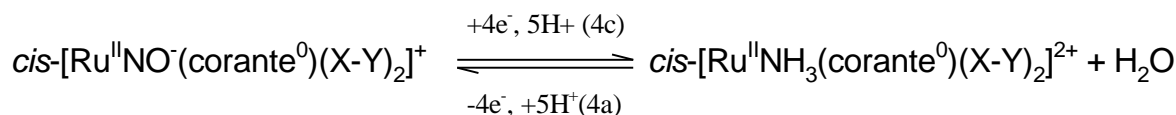
Equação 14



Equação 15



Equação 16



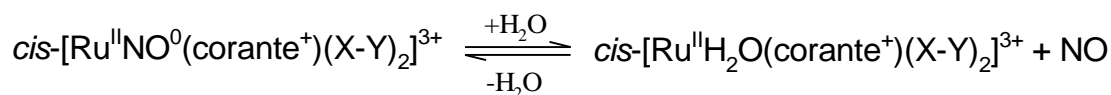
Equação 17

Tabela 12 - Potenciais de redução (mV versus Ag/AgCl) envolvendo o NOⁿ coordenado partindo-se do *cis*-[Ru(NO)(corante)(X-Y)₂]⁴⁺ em solução tampão BR (pH = 3,0).

Composto	E _{pc1}	E _{pc3}	E _{pc4}
<i>cis</i> -[RuNO(am)(phen) ₂](PF ₆) ₄	+232	-284	-974
<i>cis</i> -[RuNO(nam)(phen) ₂](PF ₆) ₄	+238	-308	-968
<i>cis</i> -[RuNO(nam)(bpy) ₂](PF ₆) ₄	+238	-290	-938
<i>cis</i> -[RuNO(am)(bpy) ₂](PF ₆) ₄	+242	-310	-980

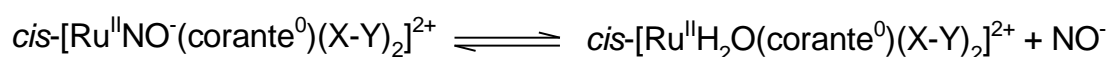
Os potenciais referentes aos máximos das intensidades das correntes associadas às ondas atribuídas às sucessivas reduções envolvendo o grupo NO não variam tanto ao comparar um complexo com outro. Isto está coerente com os dados de infravermelho e pK_a , os quais foram explicados anteriormente.

O potencial aplicado em +150 mV é suficiente apenas para que o fragmento $\{\text{RuNO}\}^6$ vá a $\{\text{RuNO}\}^7$, em que pode-se inferir que o processo está centrado no grupo NO, levando o grupo nitrosil (NO^+ coordenado) à óxido nítrico coordenado (NO^0) e este último pode ser substituído a esfera de coordenação por uma espécie do solvente (Equação 18). Isso explica por que as ondas c1, c3 e c4 diminuem de intensidade.



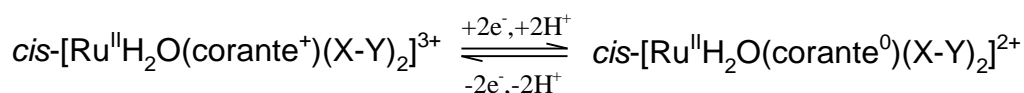
Equação 18

Enquanto que o potencial aplicado em -1000 mV é suficiente para favorecer as reduções sucessivas envolvendo o fragmento $\{\text{RuNO}\}^6$, levando a $\{\text{RuNO}\}^7$, $\{\text{RuNO}\}^8$ e em meio ácido ao complexo contendo $\{\text{RuNH}_3\}^6$. Assim pode-se inferir que os processos estão centrados no grupo NO, sendo estes $\text{NO}^{+/0}$, $\text{NO}^{0/-}$ e NO^-/NH_3 conforme as equações acima. Isso, juntamente com a possibilidade do NO e NO^- (Equações 18 e 19) serem substituídos, explica a diminuição da onda c1, e o aumento das ondas c3 e c4.



Equação 19

A onda relacionada à redução do AM diminui de intensidade, mesmo na eletrolise em +150 mV, pois já é um potencial em que uma fração das espécies que estão mais próximas à superfície do eletrodo de trabalho são reduzidas. O desdobramento das ondas pode ser associado à redução do AM em complexos diferentes (Equações 15 e 20).



Equação 20

Além destas quatro ondas, na varredura anódica (Figura 39) nota-se uma onda na faixa de +450 a 750 mV indicacada com asterisco (*), a qual não se verifica onda catódica correspondente. Tendo em vista a possibilidade de substituição do NO por uma espécie do solvente e o estado de oxidação do rutênio é 2+ no complexo com uma espécie do solvente coordenada, com base nisso e em complexos análogos [SÁ, 2010; SILVA, 2004; SAUAIA e SILVA, 2003], atribui-se esta onda a oxidação $\text{Ru}^{\text{II/III}}$.

Dada a possibilidade de nos espectros dos nitrosilo complexos na região do ultravioleta e visível as bandas na região do ultravioleta terem contribuição da TCML envolvendo o grupo nitrosil, irradiou-se com um sistema de LEDs em 350 e 620 nm as soluções aquosas dos nitrosilo complexos e acompanhou-se por voltametria de pulso diferencial (Figura 43), com o intuito de verificar se ocorre liberação de NO por estímulo luminoso, como também de sustentar ainda mais as propostas feitas acima.

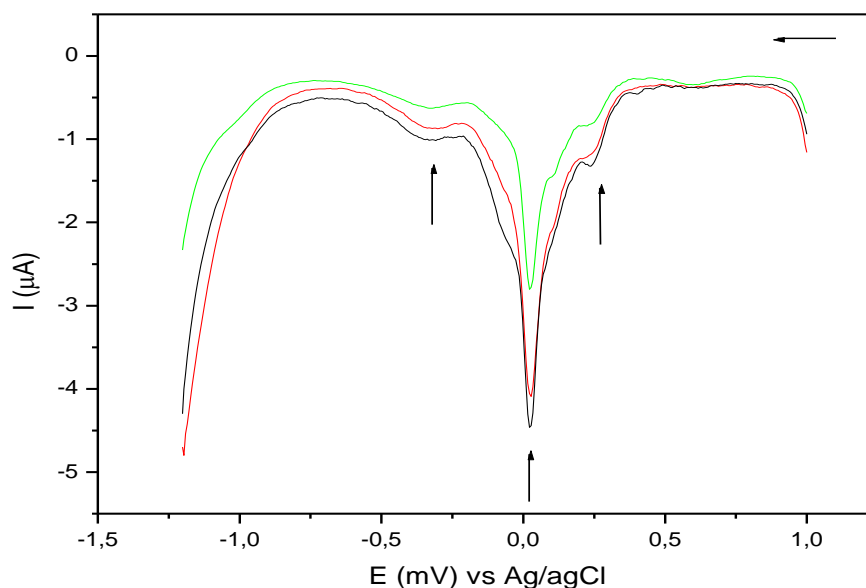
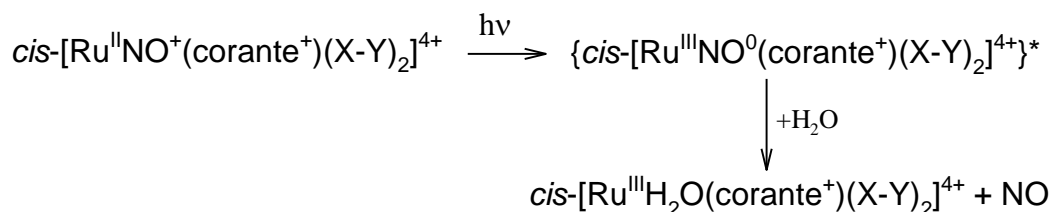


Figura 43 – Voltamogramas de pulso diferencial do $\text{cis-[RuNO(nam)(phen)}_2\text{](PF}_6\text{)}_4$ em tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ $\text{pH} = 3,0$. Inicial (**preto**), após irradiações sucessivas com LED em 365 nm. Varreduras catódicas 100 mV s^{-1} .

Nota-se a diminuição da corrente em todas as ondas catódicas, com a irradiação de luz. O que pode-se atribuir a liberação do óxido nítrico conforme o Esquema 5 [SÁ, 2010; SAUAIA e SILVA, 2003].



Esquema 5 – Liberação de NO a partir da irradiação de luz sobre o nitrosilo complexo.

As alterações dos perfis dos voltamogramas após estímulo fotoquímico e eletroquímico ($E_{ap} = +150$ mV) são semelhantes, ratificando que a radiação UV tem energia suficiente para promover a liberação de NO a partir dos nitrosilo complexos.

Enquanto a irradiação de luz, usando o LED, no vermelho, não promoveu nenhuma alteração nos perfis dos voltamogramas. A explicação para este fato pode estar associada à energia dos orbitais π^* dos corantes e do grupo NO. Em outras palavras, pode ser que os orbitais π^* envolvidos nas transições internas do ligante estejam em um nível de mais baixa energia do que o orbital π^* que tem contribuição energética maior do grupo NO, sendo termodinamicamente desfavorável a transferência de elétrons do corante coordenado para o NO.

Desta forma, propõe-se que a liberação de NO com irradiação de luz na região do UV, envolva a transição eletrônica de orbitais com energia mais próxima dos orbitais $d\pi\text{Ru}$ para orbitais π^* com energia mais próxima aos orbitais π^* do grupo NO, o que permite admitir que no estado excitado se um aumento na densidade eletrônica sobre o grupo NO e diminuição da densidade eletrônica sobre o metal, podendo-se admitir que há $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{NO}^0]$ no estado excitado, e sendo a ligação centro metálico grupo NO nesta situação fraca o suficiente, conforme já discutido, para que a reação de substituição do grupo NO por uma espécie do solvente seja termodinamicamente favorecida, formando, $\{\text{Ru}^{\text{III}}\text{OH}_2\}$ [FORD e col, 2005].

A diminuição da onda relacionada à redução do corante com a irradiação de luz pode estar relacionada com a formação de EROs e/ou ERONs [JUNQUEIRA e col, 2002].

Estes dados obtidos através dos estudos eletroquímicos usando a voltametria de pulso diferencial abalizam a obtenção dos complexos de formulação *cis*-[RuNO(corante)(X-Y)₂](PF₆)₄ como também evidenciam a liberação de NO a partir dos mesmo com estímulo eletroquímico e fotoquímico.

Fotoquímica acompanhada via espectroscopia na região do infravermelho dos nitrosilo complexos em acetonitrila com LED azul

Com o intuito de ratificar os dados encontrados e discutidos através da voltametria de pulso diferencial e estudar a liberação de NO via fotoquímica, registrou-se espectro de IV das soluções insaturadas (Figuras 44 e 45) e saturadas (Figuras 46 e 47) em acetonitrila dos complexos, antes e após a irradiação de luz, usando como fonte desta o sistema de LEDs em 365 e 620 nm.

O perfil dos espectros na região do infravermelho dos complexos em acetonitrila (soluções insaturadas Figuras 44 e 45) ilustram que há uma diminuição da intensidade do sinal atribuído à ν N-O do NO⁺ coordenado ao centro metálico Ru(II) com a irradiação de luz, com LED, na região do UV. Em função desta variação na intensidade deste sinal, e, do não evidenciamento do aparecimento do sinal ν N-O do NO⁰ coordenado (1700-1600 cm⁻¹), pode-se propor que NO⁰ é liberado.

Não houve alteração nos espectros vibracionais dos nitrosilo complexos em acetonitrila usando luz na região do vermelho.

Estes resultados estão em conformidade ao encontrado através da VPD em meio aquoso.

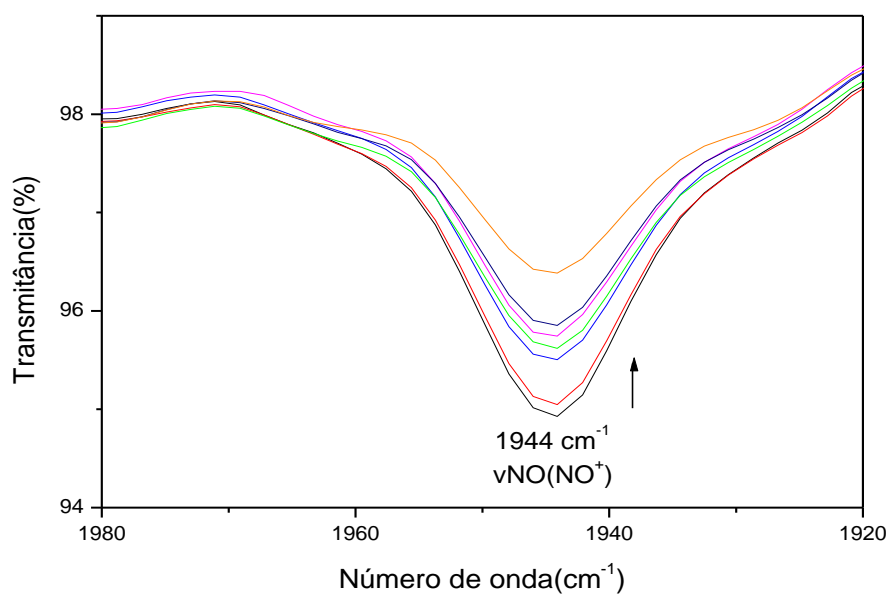


Figura 44 - Espectros na região do infravermelho do *cis*-[RuNO(am)(phen)₂](PF₆)₄ em acetonitrila (solução insaturada) em diferentes tempos de irradiação com LED em 350 nm.

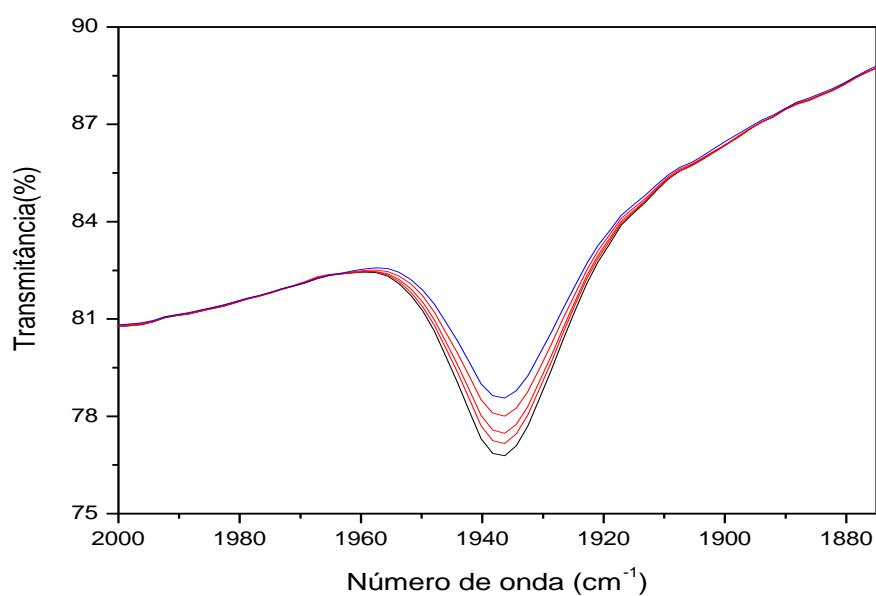


Figura 45 - Espectros na região do infravermelho do *cis*-[RuNO(am)(bpy)₂](PF₆)₄ em acetonitrila (solução insaturada) em diferentes tempos de irradiação com LED em 350 nm.

Já os perfis dos espectros na região do infravermelho dos complexos em acetonitrila (soluções saturadas Figuras 46 e 47) também ilustram que há uma diminuição da intensidade do sinal atribuído à $\nu_{\text{N-O}}$ do NO^+ coordenado ao centro metálico Ru(II) com a irradiação de luz no UV. Porém, há um aumento (desproporcional a diminuição da banda em 1944 cm^{-1}) de uma banda em número de onda um pouco maior, 1963 cm^{-1} que pode ser atribuída ao estiramento NO num complexo com acetonitrila coordenada [CALLAHAN e col, 1977]. Isto sugere que nestas condições, o grupo NO pode ser liberado, mas também o corante pode ser substituído por uma espécie do solvente no $\{\text{RuNO}\}^6$.

Entretanto, após cessar a fotólise, ao continuar o registro dos espectros na região do infravermelho (Figura 48), observa-se que a banda em 1963 cm^{-1} volta a diminuir de intensidade enquanto a banda em 1944 cm^{-1} volta a aumentar, mas com intensidade bem menor quando comparada a antes da fotólise. Isto sugere que ao cessar a incidência de luz em 350 nm , o NO liberado pode voltar se coordenar ao Ru(III), substituindo uma espécie do solvente, através de uma reação ácido base simultaneamente a uma reação redox, voltando a formar $\{\text{RuNO}\}^6$ [FORD e col, 2005], e/ou o derivado fenotiazínico que foi liberado torna a se coordenar, substituindo o solvente.

Como visto na espectroscopia na região do ultravioleta e visível, nesta região há várias bandas de diferentes tipos IL (X-Y e corante), TCML e CL, de modo que toda a nuvem eletrônica do complexo é alterada com irradiação de luz em 350 nm , conseqüentemente, tornando a interação metal–corante fraca o suficiente para o corante ser substituído por uma espécie do solvente, e ao cessar a irradiação de luz, a nuvem eletrônica do complexo volta ao estado inicial, e a referida interação volta a ser forte o suficiente para o corante substituir a espécie do solvente da esfera de coordenação.

Como não se teve indícios semelhantes via VPD em meio aquoso, isto mostra que a liberação de NO depende do meio, devido à diferença na força como base da água e acetonitrila em relação ao centro metálico, em que esta última atua como base mais forte, visto que é uma espécie π -receptora de densidade eletrônica enquanto a primeira não é.

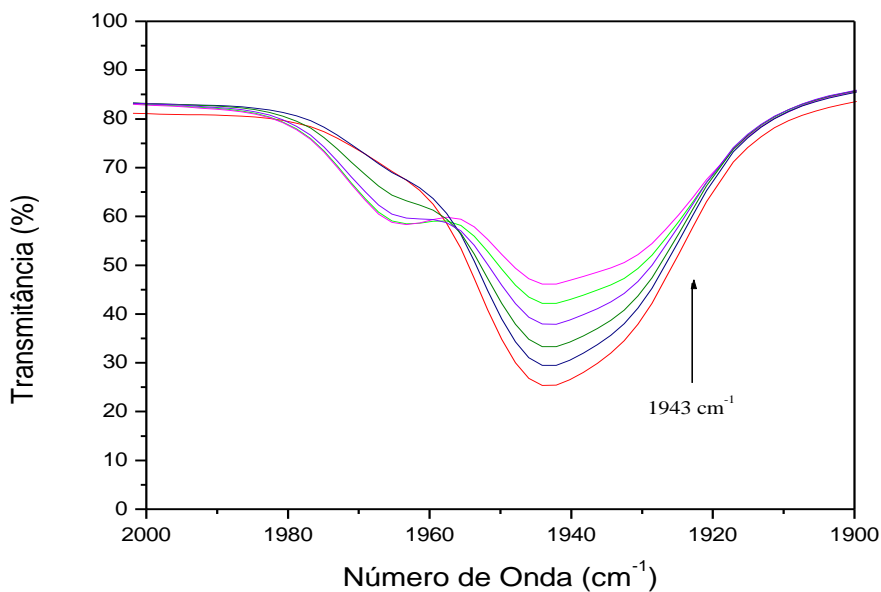


Figura 46 - Espectros na região do infravermelho do *cis*-[RuNO(nam)(phen)₂](PF₆)₄ em acetonitrila (solução saturada) em diferentes tempos de irradiação com LED em 350 nm.

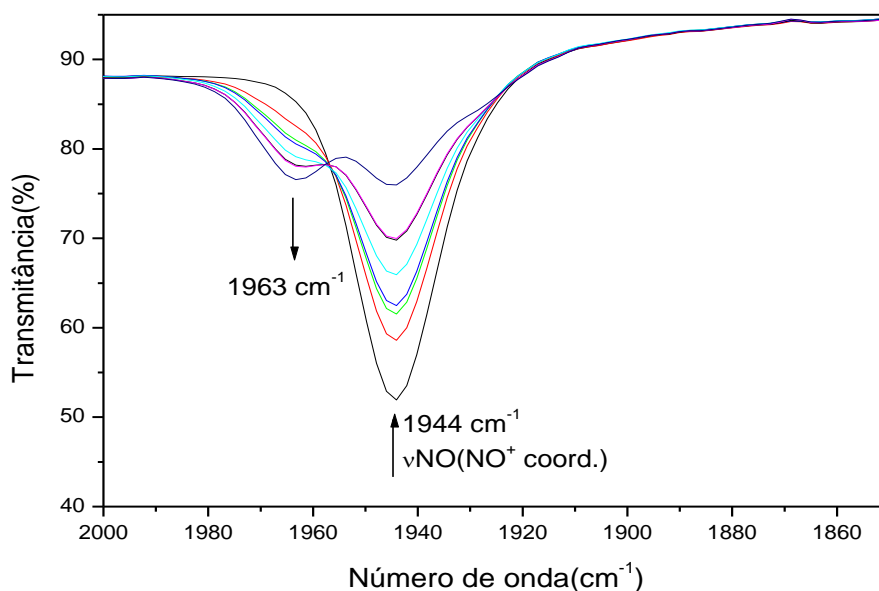


Figura 47 - Espectros na região do infravermelho do *cis*-[RuNO(nam)(bpy)₂](PF₆)₄ em acetonitrila (solução saturada) em diferentes tempos de irradiação com LED em 350 nm.

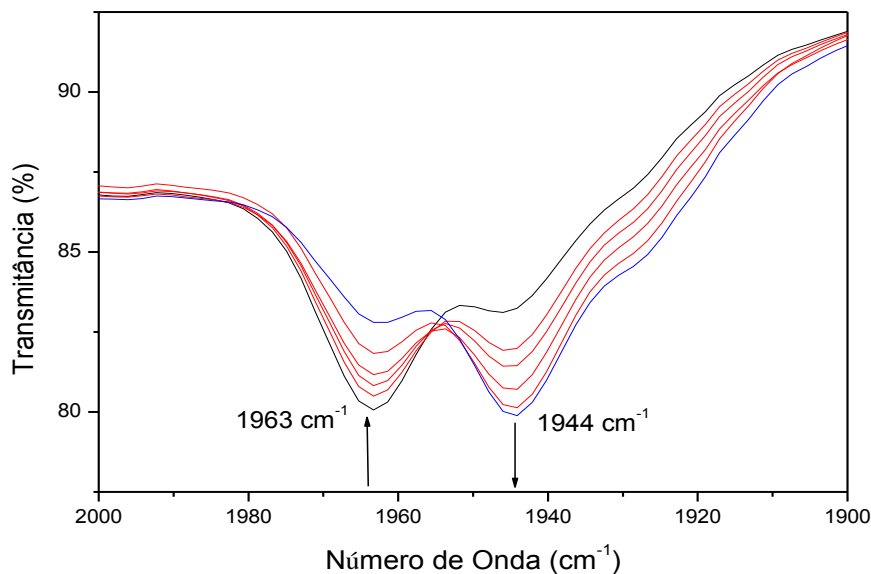
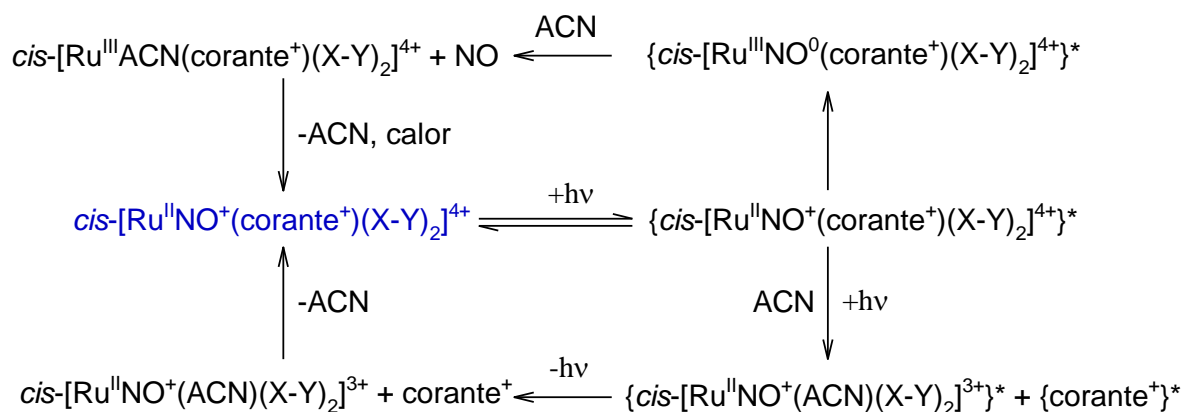


Figura 48 - Espectros na região do infravermelho do *cis*-[RuNO(nam)(bpy)₂](PF₆)₄ em acetonitrila (solução saturada) em diferentes tempos após a irradiação com LED em 350 nm.

A partir destes resultados pode-se propor o seguinte esquema.



Esquema 6 – Reações fotoquímicas de labilização de corante ou de óxido nítrico a partir da irradiação de luz ($\lambda = 350$ nm) nas soluções dos complexos *cis*-[RuNO(corante)(X-Y)₂](PF₆)₄ em acetonitrila.

Fotoquímica acompanhada via eletrodo seletivo à óxido nítrico dos nitrosilo complexos em água com LED azul

A liberação de óxido nítrico após estímulo luminoso é ratificada ao irradiar com um sistema de LEDs em 365 nm as soluções aquosas dos complexos e acompanhar via um eletrodo seletivo a óxido nítrico. Pela análise do cronoamperograma (Figuras 49 a 51), ao ligar o sistema de LED, a corrente que passa pelo eletrodo aumenta até certo limite no qual não há grandes alterações. Isto é um indicativo que ao ligar o sistema de LED o nitrogênio das moléculas de óxido nítrico que foram liberadas e que se aproxima da superfície do eletrodo seletivo, é oxidado formando NO^+ . Isto justifica o aumento da corrente que passa pelo eletrodo seletivo, a solução receber incidência da luz do LED. E após certo tempo a superfície deste eletrodo seletivo fica saturada com moléculas de NO que foram liberadas, o que explica o fato da corrente permanecer alta, porém sem alterações significativas.

Ao desligar o sistema de LED (Figura 49), por volta de 3000 s, a corrente decresce e ao voltar a ligar, por volta de 8000 s, nota-se um perfil semelhante no cronoamperograma ao comentado anteriormente. Isto respalda que a liberação de NO é devida a incidência de luz em 365 nm nas soluções dos nitrosilo complexos.

Não há alteração da corrente ao irradiar as soluções aquosas dos complexos com LED na região do vermelho.

Conforme a curva de calibração (Figura 52), uma corrente máxima de 80000 pA corresponde a uma concentração de NO liberada de $0,64 \mu\text{mol L}^{-1}$. Logo, num tempo de por volta de 1500 s e concentração do complexo de $32,49 \mu\text{mol L}^{-1}$, foi liberado menos de 5% do total que pode ser liberado. Isso indica que a liberação de NO é relativamente lenta.

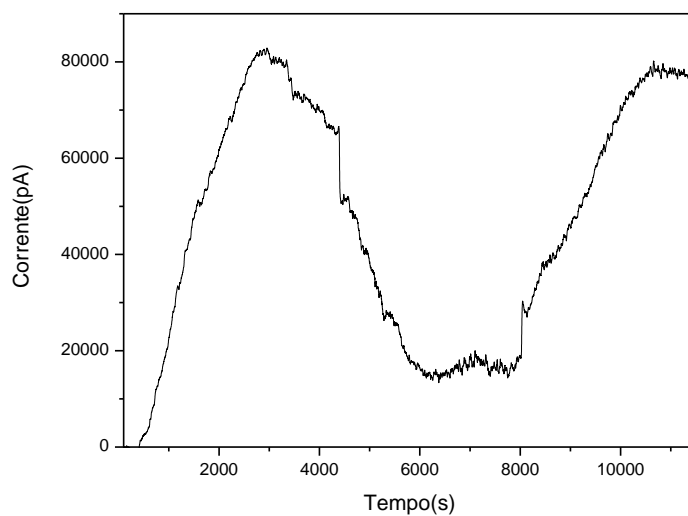


Figura 49 - Cronoamperograma do $cis\text{-}[\text{RuNO}(\text{am})(\text{phen})_2](\text{PF}_6)_4$, em pH = 3,0 obtido pela irradiação de luz de 365 nm (sistema de LEDs).

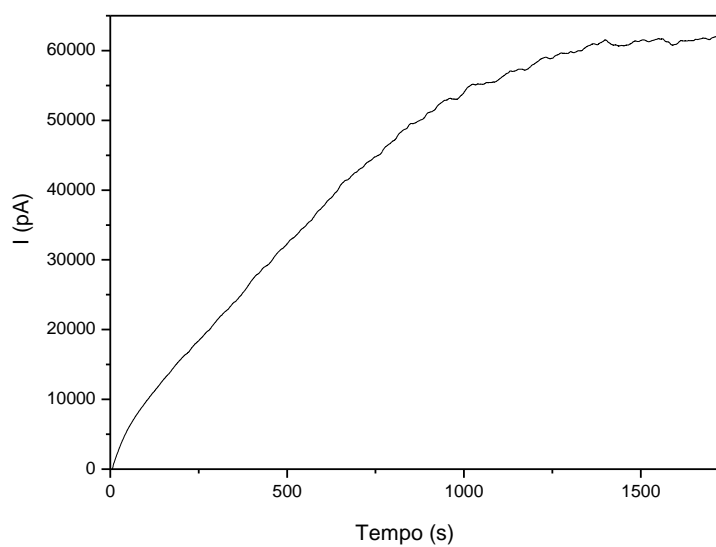


Figura 50- Cronoamperograma do $cis\text{-}[\text{RuNO}(\text{nam})(\text{phen})_2](\text{PF}_6)_4$, em pH = 3,0 obtido pela irradiação de luz de 365 nm (sistema de LEDs).

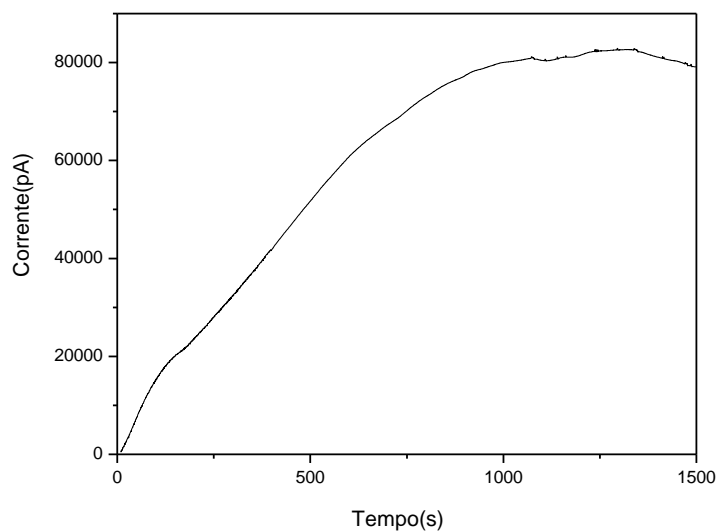


Figura 51 - Cronoamperograma do *cis*-[RuNO(am)(bpy)₂](PF₆)₄, em pH = 3,0 obtido pela irradiação de luz de 365 nm (sistema de LEDs).

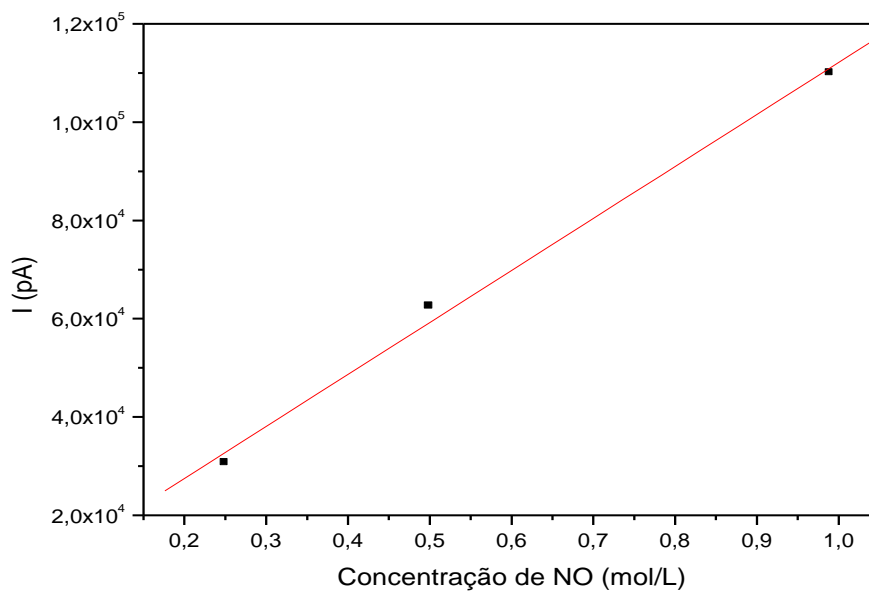


Figura 52 – Curva de calibração do eletrodo seletivo a óxido nítrico. Equação da reta: $y = 105621x + 6560,9$ e coeficiente de correlação $R^2 = 0,9944$.

Síntese dos materiais contendo os complexos

Os métodos de síntese destes materiais estão bem abalizados na literatura, conforme mencionado antes. Neste trabalho foi obtido dois tipos de materiais, um usando uma mistura de TEOS e Glymo e o outro usando apenas TEOS. Isto foi necessário, devido às características do material obtido pela mistura de TEOS/Glymo é possível depositar filmes sobre o substrato FTO, em contrapartida, não foi possível caracterizar este material pela espectroscopia na região do infravermelho, nem por espectroscopia Raman. Deste modo, visto que a reação de hidrólise com o TEOS é semelhante à reação com Glymo, e não há na literatura informações sobre reações com o Glymo e o nitrosilo complexo, obteve-se um material apenas com TEOS para auxiliar na caracterização dos materiais via espectroscopia na região do infravermelho no sentido de buscar informações alusivas ao grupo NO como também dos corantes.

Espectroscopia na região do UV-vis dos materiais contendo os nitrosilo complexos (pó e filme)

Seguem abaixo os espectros eletrônicos dos complexos *cis*-[RuNO(corante)(X-Y)₂](PF₆)₄ encapsulados, tanto dos materiais na forma de pó (usando TEOS/Glymo ou TEOS) quanto dos filmes sobre FTO (usando TEOS/Glymo) (Figuras 53 a 56).

Verifica-se que os espectros eletrônicos dos materiais contendo os complexos obtidos na forma de pó usando TEOS/Glymo ou somente TEOS tem o mesmo perfil (Figuras 53 e 54) é possível notar que a matriz absorve um pouco na região do ultravioleta que pode ser por conta de pequenas impurezas. Nota-se que nessa região, os espectros dos complexos encapsulados na forma de pó há bandas em comprimento de onda semelhante às bandas atribuídas às transições atribuídas a $\pi \rightarrow \pi^*$ dos ligantes bidentados e dos corantes com contribuição da transição $d\pi\text{Ru(II)} \rightarrow \pi^*$ (NO⁺, X-Y) e d-d nos complexos não encapsulados (Figura 55).

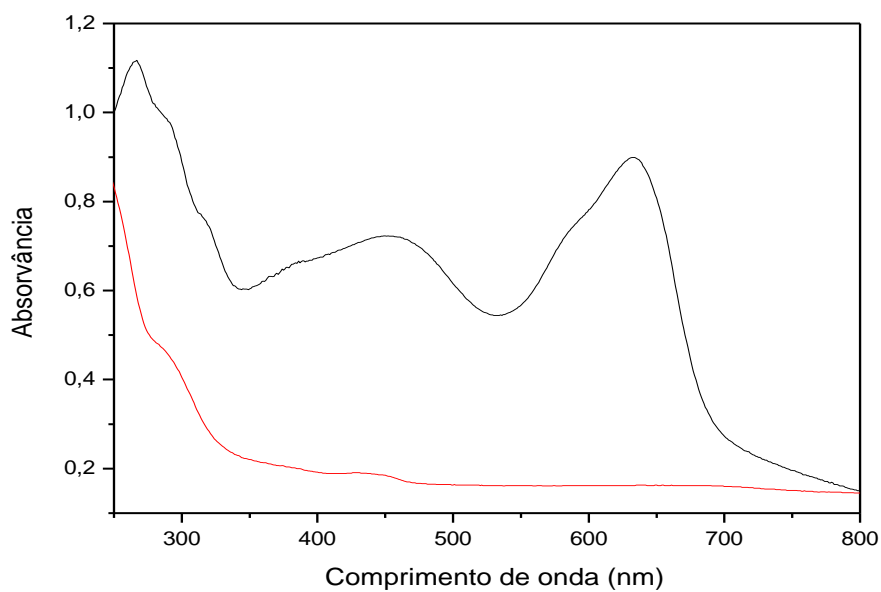


Figura 53 – Espectros na região do UV-vis do *cis*-[RuNO(nam)(phen)₂](PF₆)₄ encapsulado em TEOS/Glymo (**preto**) e do TEOS/Glymo (**vermelho**), ambos materiais na forma de pó.

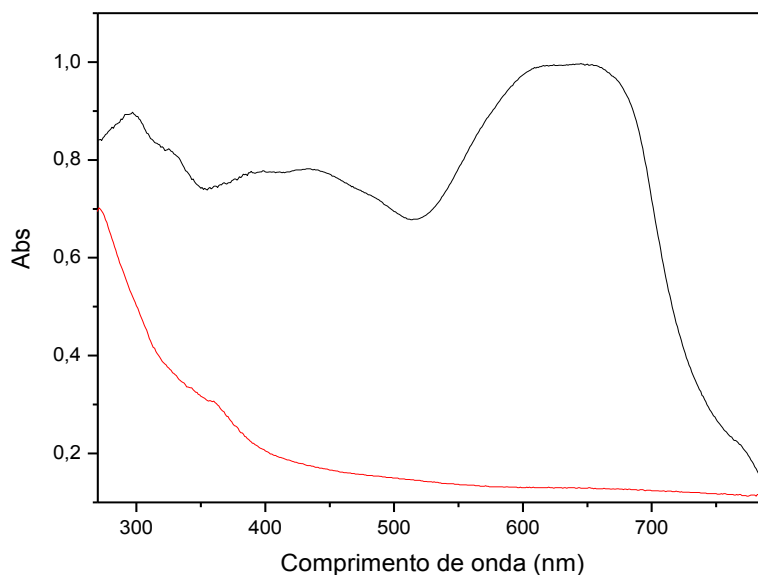


Figura 54 - Espectros na região do UV-vis do *cis*-[RuNO(am)(phen)₂](PF₆)₄ encapsulado em TEOS (**preto**) e do TEOS (**vermelho**), ambos materiais na forma de pó.

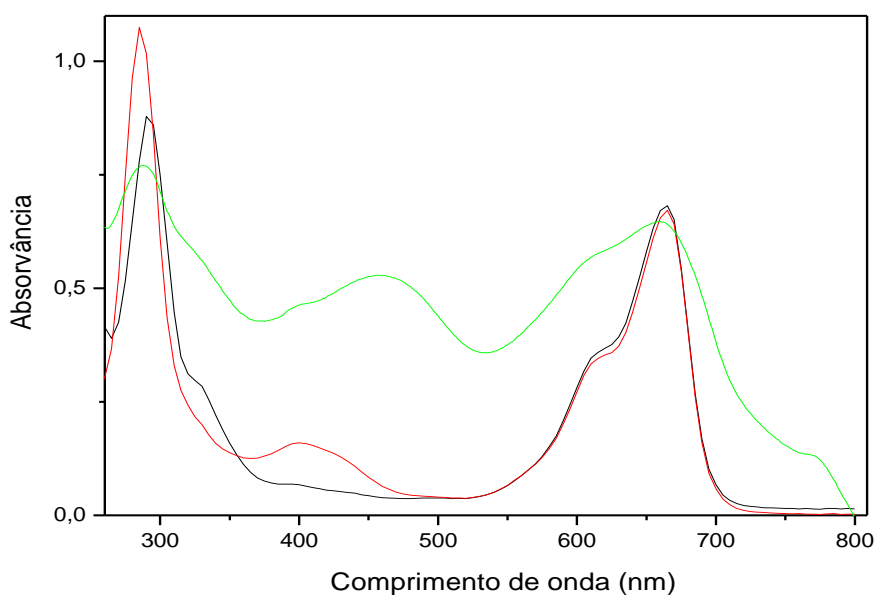


Figura 55 – Espectros na região do UV-vis do *cis*-[RuNO(am)(bpy)₂](PF₆)₄ encapsulado em TEOS/Glymo na forma de pó (**verde**), em solução tampão BR pH = 3,0 (**preto**) e do *cis*-[RuNO₂(am)(bpy)₂](PF₆)₄ em pH = 9,0 (**vermelho**).

Não houve deslocamentos significativos nos comprimentos de onda alusivos aos máximos das bandas ao comparar com os espectros eletrônicos dos materiais com os dos complexos e dos corantes em solução (Figuras 55 e 56). Todavia houve um alargamento destas, tanto nas bandas na região do ultravioleta quanto na região do visível as quais foram atribuídas as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ dos corantes. O que pode ser efeito da interação entre o nitrosilo complexo e os constituintes da matrix ou do estado sólido.

Observa-se também um aparecimento de uma banda larga entre 400 - 500 nm. Esta banda pode ter contribuição da transição $d\pi\text{Ru(II)} \rightarrow \pi^*$ (NO_2^- , X-Y) dado que nos complexos não encapsulados esta transição se encontra ao redor de 420 nm, considerando que nas condições do processo sol-gel, $\{\text{RuNO}\}^6$ possa reagir com água ou com grupos SiOH dos organosilanos por uma reação ácido-base de Bronsted-Lowry (Equação 13). Porém, sendo esta banda muito larga de 400 – 500 nm, deve ter contribuições de outras transições eletrônicas além da $d\pi\text{Ru(II)} \rightarrow \pi^*$ (NO_2^- , X-Y) em torno de 420 nm. Uma proposta é que uma pequena fração dos complexos $\{\text{RuNO}\}^6$, nas condições do processo sol-gel, tenha passado por redução

química formando $\{\text{RuNO}\}^7$ frente a constituintes dos precursores da matriz, provavelmente impurezas do TEOS, sendo assim esta banda tenha contribuição de transições de transferência de carga ligante metal $\pi^*\text{NO}^0 \rightarrow d\pi\text{Ru(II)}$ e/ou $n\pi\text{H}_2\text{O} \rightarrow d\pi\text{Ru(II)}$ [SAUAIA e col, 2005].

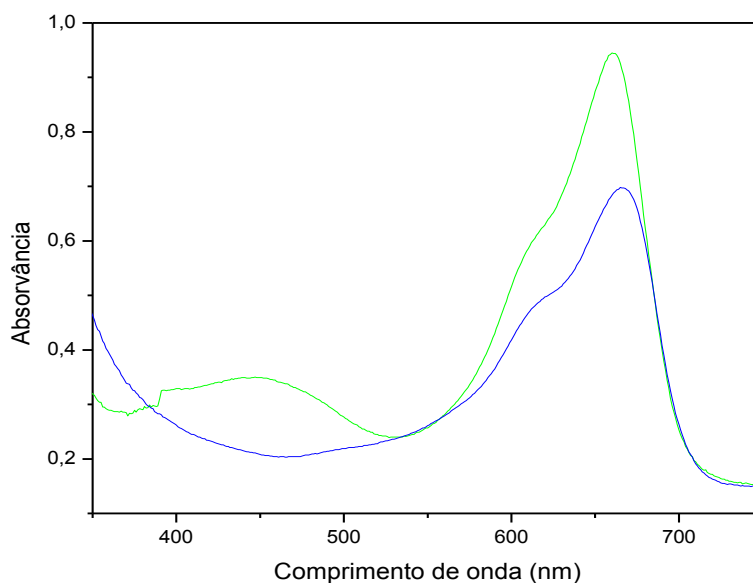


Figura 56 – Espectros na região do UV-vis do *cis*-[RuNO(am)(phen)₂](PF₆)₄ (verde) e do azul de metileno (azul), ambos depositados sobre FTO.

Os espectros dos materiais na forma de pó são semelhantes aos dos filmes sobre FTO (Figuras 57 e 58). Ressalta-se, porém, que na região do ultravioleta o vidro onde foram depositados os filmes absorve intensamente, o que impossibilita a visualização das bandas nesta região nos filmes.

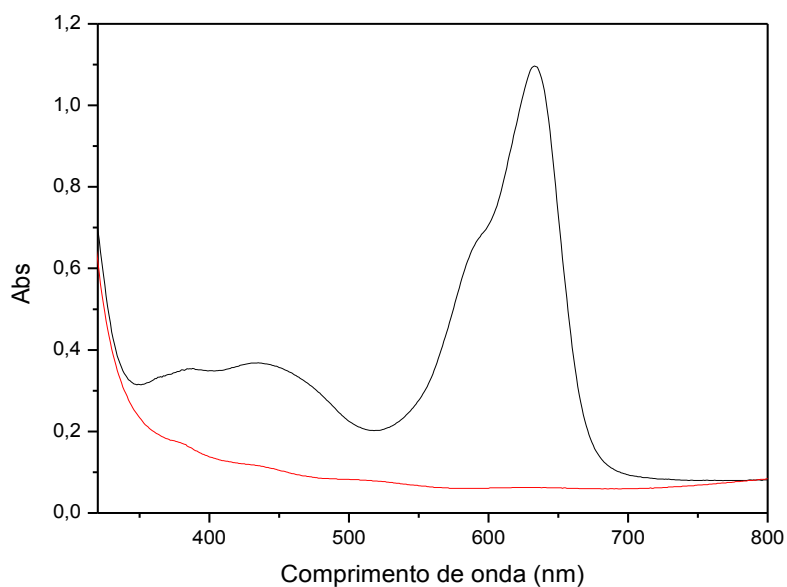


Figura 57 – Espectros na região do UV-vis do *cis*-[RuNO(nam)(phen)₂](PF₆)₄ (**preto**) e do TEOS/Glymo (**vermelho**), ambos depositados sobre FTO.

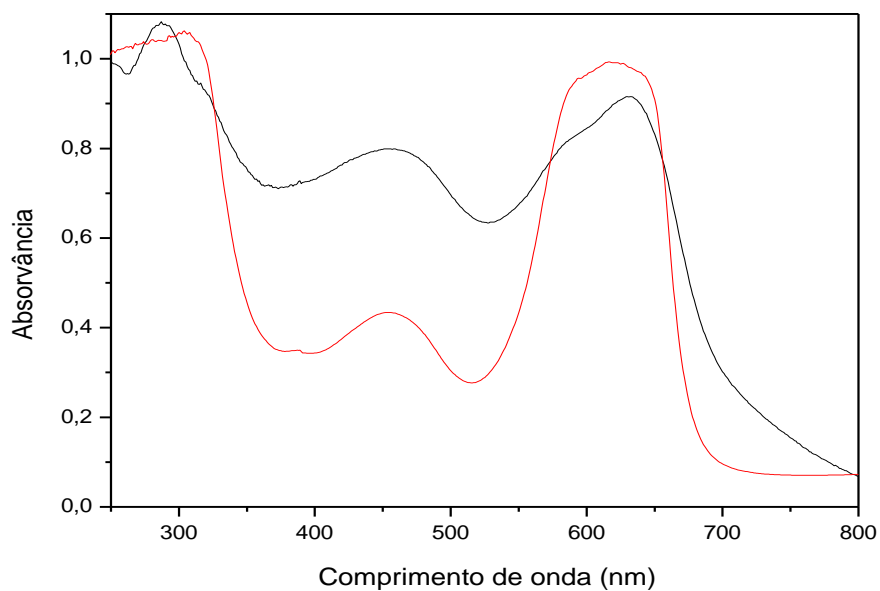


Figura 58 – Espectros na região do UV-vis do *cis*-[RuNO(nam)(bpy)₂](PF₆)₄ encapsulado: filme sobre FTO (**vermelho**) e pó (**preto**).

Portanto, com base nestes dados, o centro metálico, o corante e a polipiridina não passou por reação química, durante o processo sol-gel, isto é, não houve alteração no fragmento $\{\text{Ru}(\text{corante})(\text{phen})_2\}$, ao contrário do grupo NO cujo uma fração pode ter sido convertida em NO_2^- , NO^0 ou mesmo labilizado.

Espectroscopia Raman dos materiais contendo os nitrosilo complexos (pó e filme)

A Seguir, estão os espectros Raman dos complexos $\text{cis-}[\text{RuNO}(\text{corante})(\text{X-Y})_2](\text{PF}_6)_4$ encapsulados, tanto dos materiais na forma de pó (usando TEOS), quanto dos filmes sobre FTO (usando TEOS/Glymo) (Figuras 59 a 62).

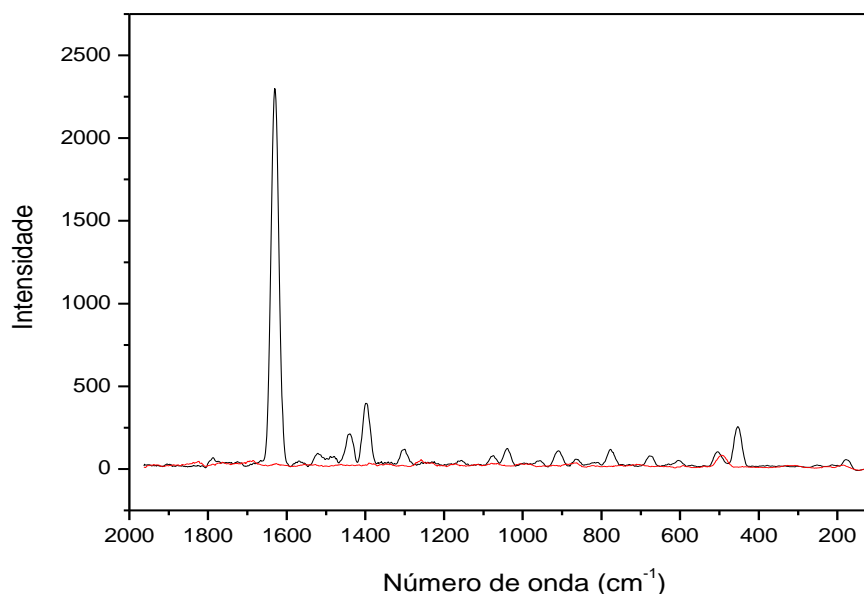


Figura 59 – Espectros Raman do TEOS (**vermelho**) e do $\text{cis-}[\text{RuNO}(\text{am})(\text{phen})_2](\text{PF}_6)_4$ encapsulado só com TEOS (**preto**)

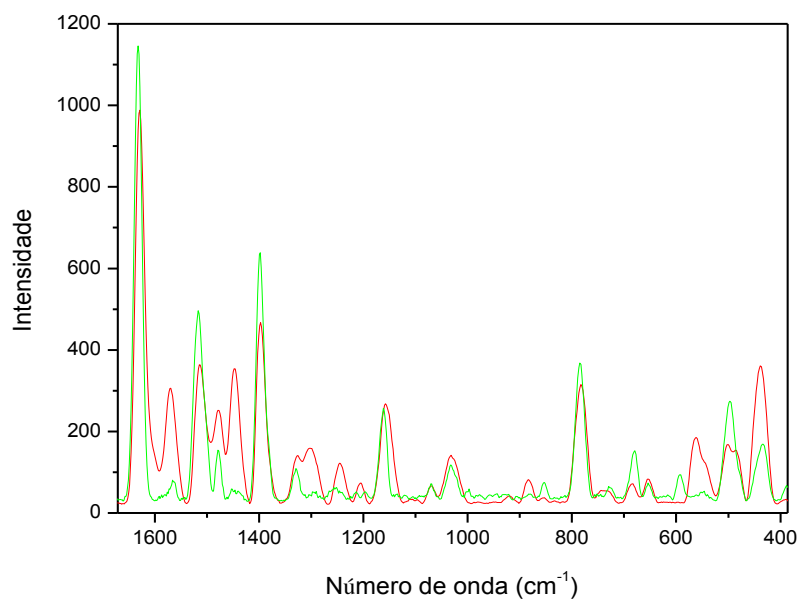


Figura 60 - Espectros Raman do *cis*-[RuNO(nam)(phen)₂](PF₆)₄ encapsulado só com TEOS (verde) e não encapsulado (vermelho)

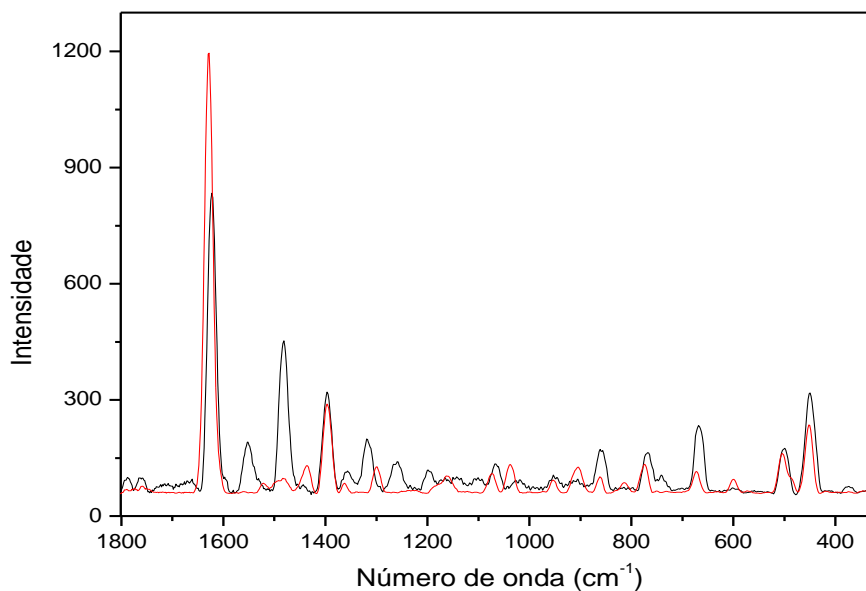


Figura 61 - Espectro Raman do *cis*-[RuNO(am)(bpy)₂](PF₆)₄ encapsulado do pó (só TEOS) (vermelho) e do filme (TEOS/Glymo) sobre FTO.

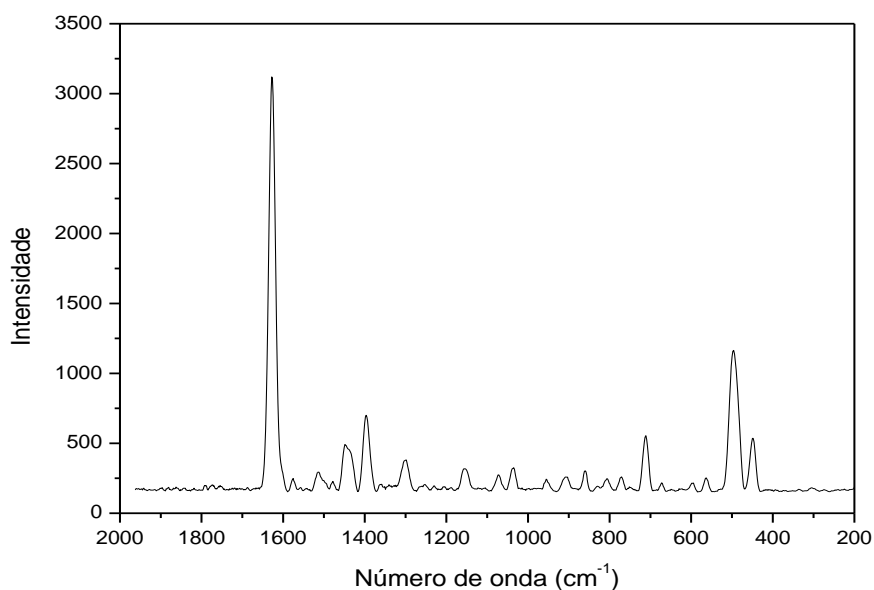


Figura 62 - Espectro Raman do filme do *cis*-[RuNO(am)(phen)₂](PF₆)₄ encapsulado (TEOS/Glymo) do filme sobre FTO.

Apesar do TEOS e do Glymo terem modos vibracionais ativos na faixa entre 2000 e 300 cm^{-1} , é possível registrar o espectro Raman dos materiais em condições apropriadas e incidindo o laser em pontos que favoreçam a intensificação das bandas relacionadas aos compostos de coordenação. Isto é evidenciado ao se comparar os espectros Raman do TEOS com o dos complexos encapsulados no mesmo (Figura 59).

Através da comparação dos espectros Raman dos complexos não encapsulados com os dos materiais obtidos (Figura 60), observa-se a presença de bandas relacionadas aos ligantes bidentados e aos corantes, mas algumas destas bandas entre 1600 - e 1350 cm^{-1} que podem ser associadas com $\nu\text{C}=\text{C}$, com contribuição também de $\nu\text{C}=\text{N}_{\text{assim}}$ e $\nu\text{C}=\text{N}_{\text{sim}}$, estão com intensidades menores. Isto pode ser consequência do encapsulamento, uma vez que pela espectroscopia na região do ultravioleta/visível foram visualizadas bandas alusivas a estes ligantes nos espectros dos materiais, as quais não tiveram a energia alterada, logo não houve indício de reação durante o processo sol-gel com este ligante. Já na principal banda do corante em 1625 cm^{-1} $\nu\text{C}=\text{C}$ não foi verificada nenhuma alteração.

Não foi verificado surgimento de bandas em regiões relacionadas ao nitrito.

Assim como foi visto na espectroscopia na região do ultravioleta/visível dos materiais, os espectros Raman dos materiais na forma de pó têm perfis semelhantes aos dos filmes sobre FTO (Figura 61).

Estes resultados balizam a proposta de que não houve alteração no fragmento $\{\text{Ru}(\text{corante})(\text{phen})_2\}$, durante o processo sol-gel, ao contrário do grupo NO.

Espectroscopia na região do infravermelho dos materiais contendo os nitrosilo complexos (pó)

Com o intuito de comprovar que nem todo $\{\text{RuNO}\}^6$ passou por reações durante o processo sol-gel, registrou-se os espectros vibracionais dos materiais contendo os complexos obtidos na forma de pó usando apenas o TEOS (Figuras 63 e 64), a fim de conseguir um material menos quebradiço para conseguir uma pastilha para usar no espectrofotômetro.

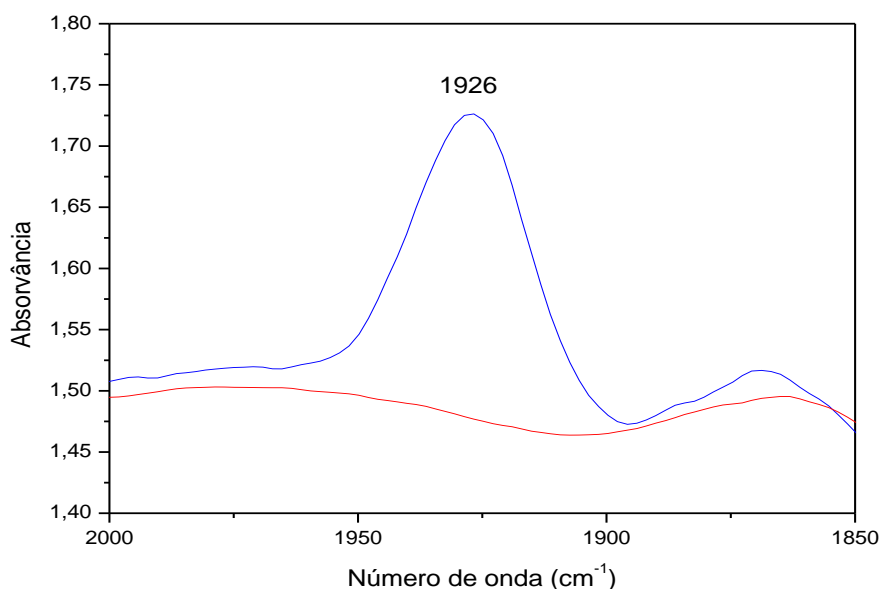


Figura 63 - Espectros na região do infravermelho do TEOS (vermelho) e do *cis*- $[\text{RuNO}(\text{am})(\text{phen})_2](\text{PF}_6)_4$ encapsulado só com TEOS (azul)

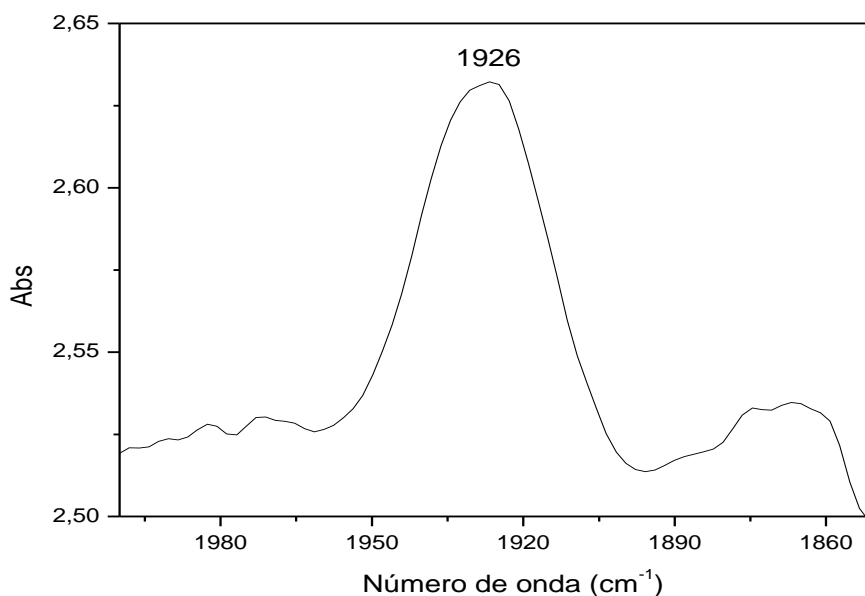


Figura 64 - Espectro na região do infravermelho do *cis*-[RuNO(am)(bpy)₂](PF₆)₄ encapsulado só com TEOS

Através da comparação dos espectros vibracionais do TEOS com os complexos encapsulados nesta matriz, observam-se bandas ao redor de 1930 cm⁻¹ presentes nos espectros dos materiais contendo o complexo e ausentes no material sem o complexo. Com base em TFOUNI e col, 2010, pode-se atribuir esta banda ao estiramento NO com caracter de NO⁺ coordenado ao Ru(II). Entretanto, esta banda está um pouco deslocada quando comparada a mesma nos complexos não encapsulados a qual se encontra ao redor de 1944 cm⁻¹. Isto pode ser devido a interação do ligante nitrosilo com oxigênio dos grupos SiOR ou SiOH da matriz, alterando a densidade eletrônica entre os núcleos do grupo NO, enfraquecendo esta ligação, culminando num estiramento de onda menor. Respalhando assim a proposta levantada de uma forte interação entre os nitrosilo complexos e os constituintes da matrix.

Não foi possível investigar a região ao redor de 1660 cm⁻¹, a qual geralmente se encontra sinais referentes ao estiramento NO⁰ coordenado, por conta de um sinal largo ao redor de 1600 cm⁻¹ alusivo ao νOH dos grupos SiOH da matriz (TFOUNI e col, 2010).

Eletroquímica dos materiais contendo os nitrosilo complexos (pó e filme)

Posteriormente estão os voltamogramas de pulso diferenciais dos materiais contendo os complexos nitrosilos obtidos através do método hidrolítico usando TEOS/Glymo. Os voltamogramas dos materiais na forma de pó foram obtidos usando um eletrodo modificado com carbono grafite e nujol, enquanto os voltamogramas dos filmes foram obtidos utilizando os próprios filmes como eletrodo. Todos em meio aquoso.

Nos voltamogramas dos eletrodos modificados pode-se destacar três ondas catódicas com anódicas correspondentes (Figura 65). Pela comparação dos voltamogramas destes com os voltamogramas da matriz (Figura 66) propõe-se que as ondas c1 e c2 estejam relacionadas com o complexo, sendo estas em torno de +120 mV e -30 mV associadas com a redução $\{\text{RuNO}\}^{6/7}$ e do corante, respectivamente. Os deslocamentos destas ondas estão associados possivelmente à diferença nas condições do meio. Como o E_{pc} associado à matriz (+390 mV) é mais positivo do que o E_{pc} associado à redução $\{\text{RuNO}\}^{6/7}$, isto é um indicativo de que na matriz tem constituintes, provavelmente impurezas do TEOS, que podem atuar como agente redutor a $\{\text{RuNO}\}^6$.

Embora a onda catódica no mais negativo, ao redor de -700 mV, esteja presente na matriz, mas com intensidade maior no voltamograma do eletrodo modificado com o material contendo o complexo, visto que a proporção material/carbono grafite foi a mesma, levanta-se a proposta de que essa onda c3 tenha contribuição da redução $\{\text{RuNO}\}^{7/8}$.

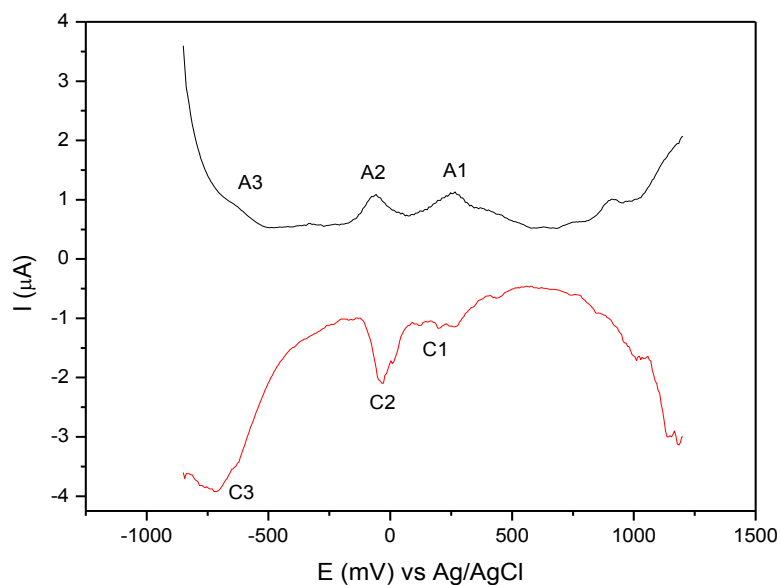


Figura 65 – Voltamogramas de pulso diferencial do *cis*-[RuNO(am)(phen)₂](PF₆)₄ encapsulado em solução 0,1 mol L⁻¹ NaBF₄ pH = 3,0. Varredura catódica (**vermelho**) e anódica (**preto**) 100 mV s⁻¹.

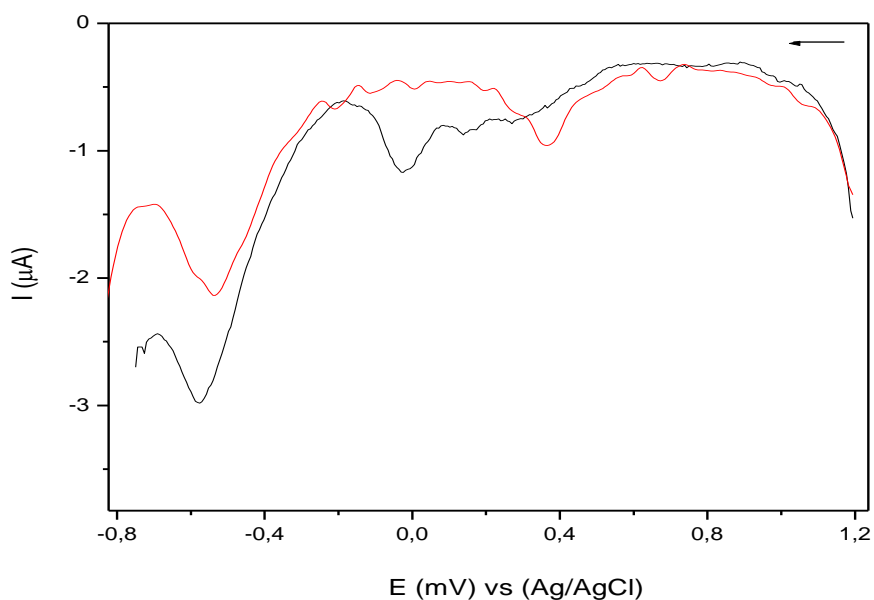


Figura 66 – Voltamogramas de pulso diferencial do *cis*-[RuNO(nam)(phen)₂](PF₆)₄ encapsulado (**preto**) e da matriz TEOS/Glymo (**vermelho**) em solução 0,1 mol L⁻¹ NaBF₄ pH = 3,0. Varreduras catódicas 100 mV s⁻¹.

Utilizando o filme como eletrodo na VPD (Figura 67), assim como na fotólise com LED em 350 nm dos complexos em solução aquosa acompanhada pela VPD, observa-se a diminuição de todos os sinais. Sendo, portanto, por analogia aos estudos em solução, um indicativo de formação e/ou liberação de EROs e ERONs, respaldando ainda mais as atribuições das ondas catódicas e anódicas realizadas acima.

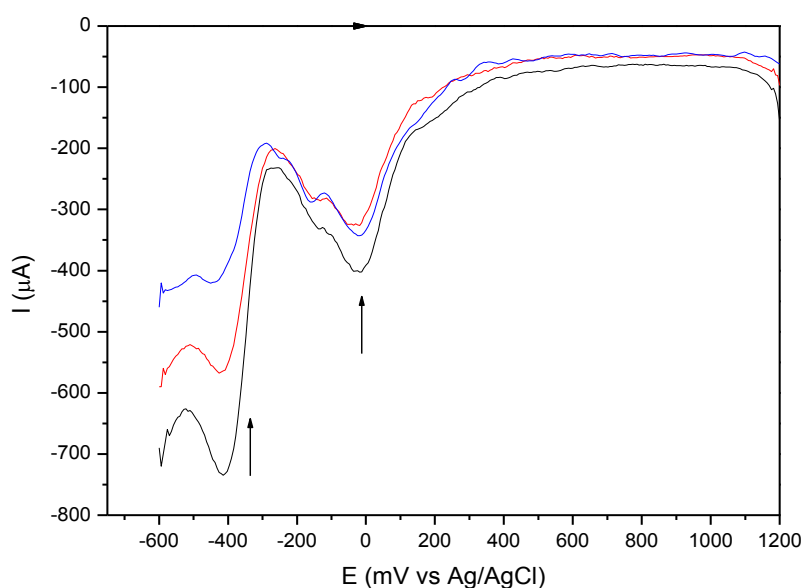


Figura 67 – Voltamogramas de pulso diferencial do filme do *cis*- $[\text{RuNO}(\text{am})(\text{phen})_2](\text{PF}_6)_4$ encapsulado sobre FTO em em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaBF}_4$ pH = 3,0. Inicial (**preto**), após sucessivas irradiações com LED em 365 nm (**preto**, **vermelho** e **azul**). Varreduras catódicas 100 mV s^{-1} .

Fotoquímica acompanhada via espectroscopia na região do infravermelho dos materiais contendo os nitrosilo complexos (pó) com luz branca

Com o intuito de ratificar os dados encontrados e discutidos através da voltametria de pulso diferencial e estudar a liberação de NO via fotoquímica a partir dos materiais contendo os complexos, registrou-se espectros de IV dos mesmos, antes e durante a irradiação de luz branca (Figuras 68 e 69).

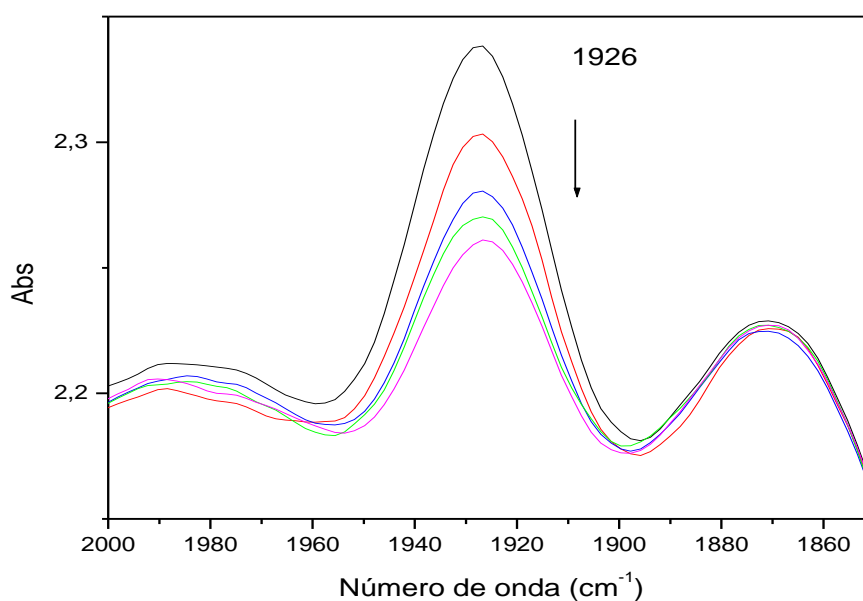


Figura 68 - Espectros na região do infravermelho do *cis*-[RuNO(am)(bpy)₂](PF₆)₄ encapsulado só com TEOS em diferentes tempos de irradiação com luz branca.

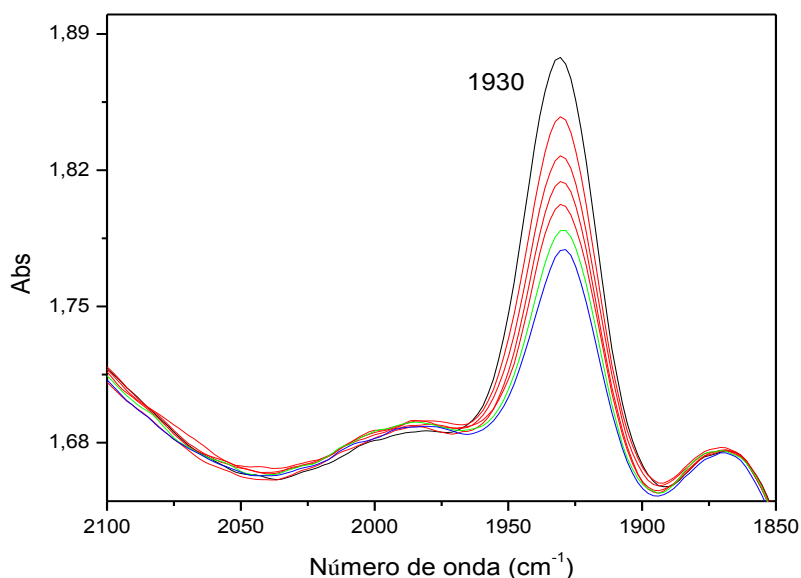


Figura 69 - Espectros na região do infravermelho do *cis*-[RuNO(nam)(phen)₂](PF₆)₄ encapsulado só com TEOS em diferentes tempos de irradiação com luz branca.

Assim como observado nos espectros vibracionais dos nitrosilo complexos em acetonitrila ao ser irradiado com o sistema de LEDs, nos espectros vibracionais dos nitrosilo complexos encapsulados também se observa a diminuição da banda atribuída ao estiramento NO ao redor de 1930-1925 cm⁻¹ ao ser irradiado com luz branca. Então, com base nestes resultados e nos experimentos voltamétricos mencionados anteriormente, estes fatos indicam que há liberação de NO após estímulo fotoquímico pelos complexos encapsulados.

Dado que reações no estado sólido são mais lentas do que em soluções líquidas e que o óxido nítrico liberado por estímulo fotoquímico não ser substituído por uma espécie do solvente, estes experimentos tiveram que ser realizados com uma lâmpada de luz branca de alta potência, ao invés do LED, para favorecer a termodinâmica e a cinética da reação.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O conjunto de resultados obtidos através da análise elementar, espectroscopia na região do ultravioleta-visível e infravermelho, espalhamento Raman, ressonância magnética nuclear de ^1H e voltametria de pulso diferencial sustentam a proposta de obtenção dos compostos de fórmula *cis*- $[\text{RuNO}(\text{corante})(\text{X-Y})_2](\text{PF}_6)_4$. A microanálise aponta que estes complexos estão hidratados. As alterações observadas nas bandas atribuídas ao estiramento C-S-C nos espectros na região do infravermelho e de espalhamento Raman dão indicativos de que o corante está coordenado via átomo de enxofre. Estes indicativos são reforçados através da voltametria de pulso diferencial em que o corante coordenado em meio ácido passa por redução envolvendo dois elétrons com consequente protonação dos nitrogênios, semelhantemente ao que ocorre quando livre. Todos os produtos apresentaram bandas em torno de 1944 cm^{-1} , evidência contundente da presença do grupo NO em complexos $\{\text{RuNO}\}^6$, num isômero *cis*. A isomeria do complexo é confirmada através do RMN de ^1H .

Estas mesmas técnicas indicaram a presença destes compostos nos silicatos organicamente modificados, embora a presença de bandas na região de 400 – 500 nm nos espectros dos materiais e ausentes nos *cis*- $[\text{RuNO}(\text{corante})(\text{X-Y})_2](\text{PF}_6)_4$ não imobilizado leva a considerar que uma fração destes compostos tenha reagido durante o processo sol-gel. O alargamento nas bandas na região do ultravioleta e visível e o deslocamento da banda de estiramento NO para 1930 cm^{-1} dão indício de forte interação entre os complexos *cis*- $[\text{RuNO}(\text{corante})(\text{X-Y})_2]^{4+}$ e os constituintes da matriz.

O pKa referente ao equilíbrio de espécies contendo nitrosônio ou nitrito coordenados, sendo próximo a 7,4 - garante que em pH fisiológico há metade das espécies na forma $\{\text{RuNO}\}^6$. Isto motiva continuar estudos de encapsulamento destes compostos e também ensaios biológicos.

Constatou-se que estes complexos, imobilizados ou não, liberam óxido nítrico em meio aquoso após eletrólise ou sob irradiação luz na região do ultravioleta, tendo como fonte de luz, um sistema de LED's ($\lambda = 365\text{ nm}$), de custo mais baixo e menor potência do que um laser, o que motiva um futuro estudo mais aprofundado em fotoquímica visando uma possível aplicação dos compostos, encapsulados ou não, e dos LED's em fototerapia. Acredita-se que a liberação de óxido nítrico a partir de

complexos *cis*-[RuNO(corante)(X-Y)₂]⁴⁺ com luz de comprimento de onda em 365 nm esteja associada a transferência de carga metal ligante $d\pi\text{Ru(II)} \rightarrow \pi^*$ (NO⁺, X-Y) comum em complexos análogos, mas as bandas $\pi \rightarrow \pi^*$ do corante e das polipiridinas que são de alta absorvidade molar impedem a visualização das bandas TCML.

Embora não foi evidenciada a liberação de óxido nítrico na região do visível, os corantes facilitaram a solubilização dos complexos obtidos em água, além do mais, não houve alteração nas propriedades espectroscópicas na região do ultravioleta e visível dos corantes, o que possibilita investir em estudos de produção e ERO's por incidência de luz nesta região.

Outro estudo importante a se continuar são os estudos de encapsulamento, na forma de pó ou de filme, destes compostos em diferentes matrizes, uma vez que a fotoquímica com sistema de LED's ($\lambda = 365 \text{ nm}$) dos complexos *cis*-[RuNO(corante)(X-Y)₂]⁴⁺ dissolvidos em acetonitrila acompanhada por espectroscopia na região do infravermelho dão evidências da possibilidade de labilização do corante e através da voltametria de pulso diferencial nota-se que estes corantes podem ser ainda facilmente reduzidos e com potencial apenas um pouco menos positivo do que o de redução NO⁺⁰ coordenado, fatos que podem vir a limitar o uso em fototerapias.

Além de liberar óxido nítrico após estímulo, a voltametria de pulso diferencial mostra que os complexos {RuNO}⁶ podem passar por sucessivas reduções formando {RuNO}⁷, {RuNO}⁸ e em meio aquoso ácido [Ru^{II}-NO₂⁻]. Deste modo, pode-se inferir que possa haver liberação de nitrosíno (NO⁻), e na presença de oxigênio, a formação de ERON's, estimulando estudos neste sentido.

Logo, a reatividade dos nitrosilo complexos com corantes coordenados depende do meio.

Em suma, este trabalho de mestrado enriquece o conhecimento em três áreas diferentes, a química dos nitrosilo complexos, a química dos corantes, e a química destes constituintes imobilizados em silicatos organicamente modificados.

7. REFERÊNCIAS

ATKINS, P. W.; SHRIVER, D. F. Química inorgânica. 4. ed. Porto Alegre, RS: Bookman, 2008.

BARRETO, R. D., CORREIA, C. R. D., MUSCARA, M. N. Nitric oxide: properties and therapeutic use. *Química Nova*, v. 28, n. 6, p. 1046-1054, 2005.

BENKO, B., YU, N. T. Resonance Raman Studies of Nitric-Oxide Binding to Ferric and Ferrous Hemoproteins - Detection of Fe(III)-NO Stretching, Fe(III)-N-O Bending, and Fe(II)-N-O Bending Vibrations. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America-Physical Sciences*, v. 80, n. 22, p. 7042-7046, 1983.

BENVENUTTI, E. V., MORO, C. C., COSTA, T. M. H., GALLAS, M. R. Silica Based Hybrid Materials Obtained by the Sol-Gel Method. *Química Nova*, v. 32, n. 7, p. 1926-1933, 2009.

BOL'SHAKOV, K. A.; EREMIN, Yu. G.; EVSTIGNEEVA, R. P. Structure of the complex compound of gallium chloride with methylene blue dye. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya* p. 745-9. 1961.

BONNESON, P., WALSH, J. L., PENNINGTON, W. T., CORDES, A. W., DURHAM, B. 6-Coordinate Complexes with 1,10-Phenanthroline Ligands in the Trans Configuration - Preparation of Trans-Bis(1,10-Phenanthroline)Ruthenium(II) Complexes and Crystal-Structure of Trans-Bis(1,10-Phenanthroline)Bis(Pyridine)Ruthenium(II) Hexafluorophosphate. *Inorganic Chemistry*, v. 22, n. 12, p. 1761-1765, 1983.

BOTTOMLEY, F. Electrophilic Behavior of Coordinated Nitric-Oxide. *Accounts of Chemical Research*, v. 11, n. 4, p. 158-163, 1978.

CALLAHAN, R. W., MEYER, T. J. Reversible Electron-Transfer in Ruthenium Nitrosyl Complexes. *Inorganic Chemistry*, v. 16, n. 3, p. 574-581, 1977.

CARLOS, R. M. Application of inorganic photochemistry in the diverse fields of science. *Química Nova*, v. 30, n. 7, p. 1686-1694, 2007.

CENENS, J., SCHOONHEYDT, R. A. Visible Spectroscopy of Methylene-Blue on Hectorite, Laponite-B, and Barasym in Aqueous Suspension. *Clays and Clay Minerals*, v. 36, n. 3, p. 214-224, 1988.

CLARKE, M. J. Ruthenium metallopharmaceuticals. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 232, n. 1-2, p. 69-93, 2002.

DA ROCHA, Z. N., DE LIMA, R. G., DORO, F. G., TFOUNI, E., DA SILVA, R. S. Photochemical production of nitric oxide from a nitrosyl phthalocyanine ruthenium complex by irradiation with light in the phototherapeutic window. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 11, n. 7, p. 737-740, 2008.

DE BARROS, B. F., TOLEDO, J. C., FRANCO, D. W., TFOUNI, E., KRIEGER, M. H. A new inorganic vasodilator, trans-[Ru(NO)(NH₃)₄(POEt)₃](PF₆)₃: hypotensive effect of endothelium-dependent and -independent vasodilators in different hypertensive animals models. *Nitric Oxide-Biology and Chemistry*, v. 7, n. 1, p. 50-56, 2002.

DE LIMA, R. G., SAUAIA, M. G., FERREZIN, C., PEPE, L. M., JOSE, N. M., BENDHACK, L. M., DA ROCHA, Z. N., DA SILVA, R. S. Photochemical and pharmacological aspects of nitric oxide release from some nitrosyl ruthenium complexes entrapped in sol-gel and silicone matrices. *Polyhedron*, v. 26, n. 16, p. 4620-4624, 10-10-2007.

DORO, F. G. Complexos de rutênio com ligante nitrosilo no desenvolvimento de materiais potencialmente liberadores de óxido nítrico. Tese. Universidade de São Paulo – Riberão Preto. 2007.

DURHAM, B., WILSON, S. R., HODGSON, D. J., MEYER, T. J. Cis-Trans Photoisomerization in Ru(Bpy)₂(OH)₂²⁺ - Crystal-Structure of Trans-[Ru(Bpy)₂(OH)(OH)](ClO₄)₂. *Journal of the American Chemical Society*, v. 102, n. 2, p. 600-607, 1980.

ENEMARK, J. H., FELTHAM, R. D. Principles of Structure, Bonding, and Reactivity for Metal Nitrosyl Complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 13, n. 4, p. 339-406, 1974.

FILHO, R. F.; ZILBERTSTEIN, B. "Óxido Nítrico: o simples mensageiro percorrendo a complexidade. Metabolismo, síntese e funções". Ver. Ass. Med. Bras. 46, 3, 265-271, 2000.

FORD, P. C., WECKSLER, S. Photochemical reactions leading to NO and NO_x generation. Coordination Chemistry Reviews, v. 249, n. 13-14, p. 1382-1395, 2005.

FRY, N. L., WEI, J., MASCHARAK, P. K. Triggered Dye Release via Photodissociation of Nitric Oxide from Designed Ruthenium Nitrosyls: Turn-ON Fluorescence Signaling of Nitric Oxide Delivery. Inorganic Chemistry, v. 50, n. 18, p. 9045-9052, 19-9-2011.

FURCHGOTT, R. F., ZAWADZKI, J. V. The Obligatory Role of Endothelial-Cells in the Relaxation of Arterial Smooth-Muscle by Acetylcholine. Nature, v. 288, n. 5789, p. 373-376, 1980.

GOMES, M. G., DAVANZO, C. U., SILVA, S. C., LOPES, L. G. F., SANTOS, P. S., FRANCO, D. W. cis- and trans-nitrosyltetraammineruthenium(II). Spectral and electrochemical properties and reactivity. Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions, n. 4, p. 601-607, 21-2-1998.

GUARATINI, C. C. I., ZANONI, M. V. B. Textile dyes. Quimica Nova, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

HALPENNY, G. M., STEINHARDT, R. C., OKIALDA, K. A., MASCHARAK, P. K. Characterization of pHEMA-based hydrogels that exhibit light-induced bactericidal effect via release of NO. Journal of Materials Science-Materials in Medicine, v. 20, n. 11, p. 2353-2360, 2009.

HENCH, L. L., WEST, J. K. The Sol-Gel Process. Chemical Reviews, v. 90, n. 1, p. 33-72, 1990.

HIRATSUKA, R. S., SANTILLI, C. V., PULCINELLI, S. H. Sol-Gel Process - Physicochemical Aspects. Quimica Nova, v. 18, n. 2, p. 171-180, 1995.

HUTCHINSON, K., HESTER, R. E., ALBERY, W. J., HILLMAN, A. R. Raman-Spectroscopic Studies of A Thionine-Modified Electrode. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*, v. 80, p. 2053-2071, 1984.

IGNARRO, L. J. in *Nitric Oxide: Biology and Pathobiology*, Academic Press, USA 2000.

JONES, C. J. A química dos elementos dos blocos d e f. Porto Alegre: Bookman, 2002.

JOSE, N. M., PRADO, L. A. S. D. Hybrid organic-inorganic materials: Preparation and some applications. *Quimica Nova*, v. 28, n. 2, p. 281-288, 2005.

JUNQUEIRA, H. C., SEVERINO, D., DIAS, L. G., GUGLIOTTI, M. S., BAPTISTA, M. S. Modulation of methylene blue photochemical properties based on adsorption at aqueous micelle interfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 4, n. 11, p. 2320-2328, 2002.

KURE, B., MORRIS, M. D. Raman-Spectra of Phenothiazine and Some Pharmaceutical Derivatives. *Talanta*, v. 23, n. 5, p. 398-400, 1976.

MACHADO, A. E. D. Photodynamic therapy: Principles, potential of application and perspectives. *Quimica Nova*, v. 23, n. 2, p. 237-243, 2000.

MCCLEVERTY, J. A. Chemistry of nitric oxide relevant to biology. *Chemical Reviews*, v. 104, n. 2, p. 403-418, 2004.

MENEZES, P. F. C., BERNAL, C., IMASATO, H., BAGNATO, V. S., PERUSSI, J. R. Photodynamic activity of different dyes. *Laser Physics*, v. 17, n. 4, p. 468-471, 2007.

MERKLE, A. C., MCQUARTERS, A. B., LEHNERT, N. Synthesis, spectroscopic analysis and photolabilization of water-soluble ruthenium(III)-nitrosyl complexes. *Dalton Transactions*, v. 41, n. 26, p. 8047-8059, 2012.

MONCADA, S., PALMER, R. M. J., HIGGS, E. A. Nitric-Oxide - Physiology, Pathophysiology, and Pharmacology. *Pharmacological Reviews*, v. 43, n. 2, p. 109-142, 1991.

MORI, T., YAMAGUCHI, M., SATO, M., YAMAGISHI, T. Preparation and molecular structure of (N-benzyl-1,2-didehydroglycinato) bis(1,10-phenanthroline)-ruthenium(II) chloride: $[\text{Ru}(\text{N-Bn-gly-H-2})(\text{phen})_2]\text{Cl}$. *Inorganica Chimica Acta*, v. 267, n. 2, p. 329-333, 10-1-1998.

NABLO, B. J., ROTHROCK, A. R., SCHOENFISCH, M. H. Nitric oxide-releasing sol-gels as antibacterial coatings for orthopedic implants. *Biomaterials*, v. 26, n. 8, p. 917-924, 2005.

NAKAMOTO, K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. 3rd ed. New York: Wiley Interscience, c1978.

NASSAR, E. J., MESSADDEQ, Y., RIBEIRO, J. L. Base and acid catalysis in the preparation of functionalized silica obtain by sol-gel method. *Quimica Nova*, v. 25, n. 1, p. 27-31, 2002.

NAUGHT, A. D.; WILKINSON, A. IUPAC Compendium of Chemical Terminology. 2 th ed. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997. disponível em: <http://old.iupac.org/publications/compendium/A.html>.

NICOLAI, S. H. A. Estudo espectroeletróquímico do azul de metileno em eletrodo de prata. Tese. Universidade de São Paulo – São Paulo. 1998.

OSUGI, M. E., GUARATINI, C. C. I., STRADIOTTO, N. R., ZANONI, M. V. B. Electroanalytical determination of a reactive dye currently used in affinity chromatography for protein purification. *Quimica Nova*, v. 27, n. 3, p. 417-420, 2004.

PERUSSI, J. R. Photodynamic inactivation of microorganisms. *Quimica Nova*, v. 30, n. 4, p. 988-994, 2007.

PREVIDELLO, B. A. F., DE CARVALHO, F. R., TESSARO, A. L., DE SOUZA, V. R., HIOKA, N. The $\text{pK}(\text{a})$ of acid-base indicators and the influence of colloidal systems. *Quimica Nova*, v. 29, n. 3, p. 600-606, 2006.

QUEIROZ, S. L., BATISTA, A. A. Biological functions of nitric oxide. *Quimica Nova*, v. 22, n. 4, p. 584-590, 1999.

RAJ, M. M., DHARMARAJA, A., KAVITHA, S. J., PANCHANATHESWARAN, K., LYNCH, D. E. Mercury(II)-methylene blue interactions: Complexation and metallate formation. *Inorganica Chimica Acta*, v. 360, n. 6, p. 1799-1808, 20-4-2007.

RONCAROLI, F., VIDELA, M., SLEP, L. D., OLABE, J. A. New features in the redox coordination chemistry of metal nitrosyls {M-NO⁺; M-NO center dot; M-NO- (HNO)}. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 251, n. 13-14, p. 1903-1930, 2007.

RONSEIN, G. E., MIYAMOTO, S., BECHARA, E., DI MASCIO, P., MARTINEZ, G. R. Singlet oxygen-mediated protein oxidation: Damage mechanisms, detection techniques and biological implications. *Quimica Nova*, v. 29, n. 3, p. 563-568, 2006.

ROSE, M. J., MASCHARAK, P. K. Photosensitization of Ruthenium Nitrosyls to Red Light with an Isoelectronic Series of Heavy-Atom Chromophores: Experimental and Density Functional Theory Studies on the Effects of O-, S- and Se-Substituted Coordinated Dyes. *Inorganic Chemistry*, v. 48, n. 14, p. 6904-6917, 20-7-2009.

SÁ, D. S. Complexos doadores de óxido nítrico: Reatividade Química, Eletroquímica e Fotoquímica. Dissertação de Mestrado. UFBA. Salvador. 2010.

SAUAIA, M. G., TFOUNI, E., SANTOS, R. H. D., GAMBARDELLA, M. T. D., DEL LAMA, M. P. F. M., GUIMARAES, L. F., DA SILVA, R. S. Use of HPLC in the identification of cis and trans-diaquabis(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) complexes: crystal structure of cis-[Ru(H₂O)₍₂₎(bpy)₍₂₎](PF₆)₍₂₎. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 6, n. 7, p. 864-868, 2003.

SAUAIA, M. G., DA SILVA, R. S. The reactivity of nitrosyl ruthenium complexes containing polypyridyl ligands. *Transition Metal Chemistry*, v. 28, n. 3, p. 254-259, 2003.

SAUAIA, M. G., OLIVEIRA, F. D. S., DE LIMA, R. G., CACCIARI, A. D. L., TFOUNI, E., DA SILVA, R. S. Syntheses, characterization and photochemical properties of new NO center dot-ruthenium(II) complexes. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 8, n. 4, p. 347-349, 2005.

SCOTTI, R., LIMA, E. C., BENVENUTTI, E. V., PIATNICKI, C. M. S., DIAS, S. L. P., GUSHIKEM, Y., KUBOTA, L. T. Methylene blue immobilized in cellulose/TiO₂ and

SiO₂/TiO₂ : Electrochemical properties and factorial design. *Quimica Nova*, v. 29, n. 2, p. 208-212, 2006.

SILVA, F. O. N. Síntese, caracterização e reatividade de novos nitrosilo complexos de rutênio, tendo como ligante auxiliar 2,2"- bipiridina. Dissertação. Universidade Federal de Ceará. Fortaleza. 2004.

SIMPLICIO, F. I., MAIONCHI, F., HIOKA, N. Photodynamic therapy: Pharmacological aspects, applications and news from medications development. *Quimica Nova*, v. 25, n. 5, p. 801-807, 2002.

SPECTRAL DATABASE FOR ORGANIC COMPOUNDS. SDBS, (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology) acessado em dezembro 2012, disponível na Web: http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi.

STEPHENS, C., FAWCETT, T. N. Nitric oxide and nursing: a review. *Journal of Clinical Nursing*, v. 16, n. 1, p. 67-76, 2007.

SZACILOWSKI, K., MACYK, W., DRZEWIECKA-MATUSZEK, A., BRINDELL, M., STOCHEL, G. Bioinorganic photochemistry: Frontiers and mechanisms. *Chemical Reviews*, v. 105, n. 6, p. 2647-2694, 2005.

TADA, D. B. Desenvolvimento de nanopartículas fotossensibilizadoras. Tese. Universidade de São Paulo – São Paulo. 2007.

TAFULO, P. A. R., QUEIROS, R. B., GONZALEZ-AGUILAR, G. On the "concentration-driven" methylene blue dimerization. *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 73, n. 2, p. 295-300, 15-7-2009.

TFOUNI, E., KRIEGER, M., MCGARVEY, B. R., FRANCO, D. W. Structure, chemical and photochemical reactivity and biological activity of some ruthenium amine nitrosyl complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 236, n. 1-2, p. 57-69, 2003.

TFOUNI, E., DORO, F. G., RODRIGUES, U. P. A regenerable ruthenium tetraammine nitrosyl complex grafted onto modified silica-gel surface: Preparation and studies of nitric oxide release and nitrite to NO conversion. *Nitric Oxide-Biology and Chemistry*, v. 14, n. 4, p. A70-A71, 2006.

TFOUNI, E., DORO, F. G., GOMES, A. J., DA SILVA, R. S., METZKER, G., BENINI, P. G. Z., FRANCO, D. W. Immobilized ruthenium complexes and aspects of their reactivity. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 254, n. 3-4, p. 355-371, 2010.

WAINWRIGHT, M. The emerging chemistry of blood product disinfection. *Chemical Society Reviews*, v. 31, n. 2, p. 128-136, 2002.

WERNER, T., FAHRICH, K., HUBER, C., WOLFBEIS, O. S. Anion-induced fluorescence quenching of a new zwitterionic biacridine derivative. *Photochemistry and Photobiology*, v. 70, n. 4, p. 585-589, 1999.

WINK, D. A., MITCHELL, J. B. Chemical biology of nitric oxide: Insights into regulatory, cytotoxic, and cytoprotective mechanisms of nitric oxide. *Free Radical Biology and Medicine*, v. 25, n. 4-5, p. 434-456, 1998.

WOIKE, T., ZOLLNER, H., KRASSER, W., HAUSSUHL, S. Raman-Spectroscopic and Differential Scanning Calorimetric Studies of the Light-Induced Metastable States in $K_2[RuCl_5NO]$. *Solid State Communications*, v. 73, n. 2, p. 149-152, 1990.

XIAO, G. N., MAN, S. Q. Surface-enhanced Raman scattering of methylene blue adsorbed on cap-shaped Silver nanoparticles. *Chemical Physics Letters*, v. 447, n. 4-6, p. 305-309, 25-10-2007.

YU, J. Y., SCHREINER, S., VASKA, L. Homogeneous Catalytic Production of Hydrogen and Other Molecules from Water Dmf Solutions. *Inorganica Chimica Acta*, v. 170, n. 2, p. 145-147, 17-4-1990.

ZANICHELLI, P. G., MIOTTO, A. M., ESTRELA, H. F. G., SOARES, F. R., GRASSI-KASSISSE, D. M., SPADARI-BRATFISCH, R. C., CASTELLANO, E. E., RONCAROLI, F., PARISE, A. R., OLABE, J. A., DE BRITO, A. R. M. S., FRANCO, D. W. The $[Ru(Hedta)NO](0,1-)$ system: structure, chemical reactivity and biological assays. *Journal of Inorganic Biochemistry*, v. 98, n. 11, p. 1921-1932, 2004.