

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



"Nitrosilo complexos de rutênio imobilizados em matriz de sílica: obtenção, caracterização e reatividade eletroquímica e fotoquímica"

Olívia Maria Bastos Costa

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





"Nitrosilo complexos de rutênio imobilizados em matriz de sílica: obtenção, caracterização e reatividade eletroquímica e fotoquímica"

Mestrando: Olívia Maria Bastos Costa Orientador: Kleber Queiroz Ferreira

> 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

"Posso ter defeitos, viver ansioso e ficar irritado algumas vezes, mas não esqueço de que minha vida é a maior empresa do mundo. E que posso evitar que ela vá à falência.

Ser feliz é reconhecer que vale a pena viver, apesar de todos os desafios, incompreensões e períodos de crise.

Ser feliz é deixar de ser vítima dos problemas e se tornar autor da própria história. É atravessar desertos fora de si, mas ser capaz de encontrar um oásis no recôndito da sua alma.

É agradecer a Deus a cada manhã pelo milagre da vida.

Ser feliz é não ter medo dos próprios sentimentos. É saber falar de si mesmo. É ter coragem para ouvir um "não". É ter segurança para receber uma crítica, mesmo que injusta."

(Dez leis para ser feliz, Editora Sextante, 2003) Augusto Cury

Aos meus país Gílca Cunha Bastos e Jorge Batísta Costa (ín memoríam).

Aos meus famílíares e amigos.

Ao meu companheiro Alanjone Azevedo Nascimento.

AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

A Deus por ter me abençoado com uma vida cheia de saúde e determinação, por estar sempre no comando de minha vida, guiando-me para o caminho correto e sempre me propiciando conhecer pessoas maravilhosas.

A minha mãe por ter me ensinado e proporcionado vivências que me fizeram ser um ser humano que busca a paz e o amor entre as pessoas, por ter feito o máximo que pode para que eu chegasse aonde cheguei, mesmo com tantas dificuldades e muitas vezes abdicando do seu futuro pelo meu. Mãe, admiro sua força para superar as dificuldades. Eu te amo!

Aos meus tios, tias, primos e primas que sempre torceram pelo meu crescimento como ser humano e como profissional. Representados principalmente pelo meu primo Neto que sempre me estimulou a estudar ao sempre me perguntar "e aí, já fez o dever de casa". Amo imensamente a todos!

A Alanjone, meu companheiro, agradeço primeiramente pelo carinho, compreensão e preocupação que sempre demonstrou; pela contribuição para o enriquecimento do meu conhecimento científico, realmente tenho muito o que agradecer, aprendi muita Química ouvindo você falar sobre seu trabalho e suas aulas, tenho certeza que sem sua ajuda seria muito mais difícil. Agradeço ainda por ter se feito presente nos momentos difíceis, principalmente no período de finalização do trabalho de mestrado, me dando carinho e amor. Eu amo você!

A minha sogra Eliene, que desde sempre me tratou como se fosse uma filha, demonstrando muito carinho e preocupação, sempre fazendo torcida para que o melhor acontecesse. Você mora em meu coração!

A minha cunhada e xará Olívia, que do seu jeitinho de ser demonstrou preocupação com meu enriquecimento profissional. Obrigada pela ajuda em momentos difíceis e de desabafo. Amo você!

Ao meu orientado prof.º Kleber Queiroz, agradeço primeiramente por ter aceitado ser meu orientador de mestrado mesmo sem conhecer meu trabalho, o que me oportunizou um crescimento científico muito grande. Agradeço pela amizade sincera ao longo desses anos. Admiro muito seu conhecimento de Química e a forma simples com que se relaciona com seus aprendizes.

A prof.^a Zênis, pelo amizade e apoio em todas as etapas do trabalho científico, pela ótimas ideias para o projeto, pela estrutura de laboratório que me permitiu iniciar e concluir meu trabalho, pelo conhecimento científico proporcionado na disciplina da pós-graduação e nas conversas diárias. Tenho uma grande admiração, carinho e respeito pela pessoa e profissional que é.

A prof.^a Adelaide, pelo carinho e amizade que sempre demonstrou por mim, por tamanha contribuição para o meu conhecimento científico, pelo auxílio em momentos difíceis, pela preocupação com meu crescimento profissional, sem sua ajuda não sei como seria.... Admiro imensamente o ser humano e a profissional que é. Terá sempre meu carinho, admiração, respeito, amizade e orações por um futuro cada vez mais prospero e com saúde.

Ao prof.º Fábio Doro, pela amizade e preocupação com a concretização do meu trabalho científico, agradeço pela boas ideias para o trabalho, sua orientação em momentos difíceis me trouxe alivio e a sensação de que estava amparada. Muito obrigada! Admiro sua determinação e capacidade de superação.

Aos professores das disciplinas de pós-graduação, Arthur e Jorge Davi, pelo conhecimento científico concedido que muito enriqueceu meu aprendizado.

Ao prof.º Marcus Vinicius, pela colaboração em meu trabalho, concedendo o uso do equipamento para análises de espectroscopia de espalhamento Raman, o que permitiu contribuição inovadora para o tema do meu trabalho.

Ao prof.º lure Pepe pela confecção do sistema de LED que foi usado nos estudos de fotoquímica.

Aos queridos alunos de iniciação científica do Grupo de Pesquisa em Química de Coordenação, Rogério, Camila, Leandro, Rafael, Rodrigo, Roger e Viviane, pelos

momentos descontraídos, de amizade, e de conhecimento com as discussões de Química.

Aos funcionários do Instituto de Química, em especial a Claudio, Wadton, Jô, Titio (Sr. Wilson), Nice e Olga, pelo auxílio em todos os momentos da graduação e pósgraduação, pela torcida positiva e carinho. Obrigada a todos!!

Aos meus amigos, Carlos Daniel, Denise, Ernani, Juliana Lage, Henrique Guimarães, Cibele e Tadeu, que tive o privilegio de conhecer na universidade, o convívio com vocês contribuiu muito para que os momentos complicados fossem passageiros e fáceis de serem superados. Agradeço pela amizade sincera, pelo auxílio em tudo que precisei, pelas conversas de desabafo, pelas discussões de Química que muito contribuíram para o meu aprendizado e que sem dúvidas me levou a chegar onde estou.

A minha irmã de coração, Naulita e sua família, agradeço imensamente por estarem presentes em minha vida desde muito cedo, o bom exemplo de família, amizade sincera e honesta me tornou um ser humano muito melhor. Obrigada pelo amor, carinho e torcida positiva, vocês moram em meu coração!

Aos amigos recentes, Emerson, Vanessa e Cleiton, obrigada pela amizade, carinho, preocupação e incentivo. Tenho muita sorte de ter conhecido pessoas tão maravilhosas como vocês.

Ao amigo Afrânio, pela amizade com muitas conversas divertidíssimas, pelo apoio e pelo abstract. Obrigada!

SUMÁRIO

RESUMOi
ABSTRACT iii
ABREVIATURASv
1. INTRODUÇÃO1
2. OBJETIVOS
3. MATERIAIS E MÉTODOS11
3.1. Medidas de Espectroscopia Vibracional12
3.2. Medidas de Espectroscopia Eletrônica12
3.3. Medidas Eletroquímicas12
3.4. Medidas de Fotoquímica13
4. PROCEDIMENTO DE SÍNTESE DOS COMPLEXOS13
4.1. Síntese do <i>cis</i> -[RuCl ₂ (X-Y) ₂], X-Y= bpy ou phen:
4.2. Síntese do <i>cis</i> -[Ru(NO ₂) ₂ (X-Y) ₂]:14
4.3. Síntese do <i>cis</i> -[Ru(NO)(NO ₂)(X-Y) ₂](PF ₆) ₂ :14
4.4. Imobilização dos complexos <i>cis-</i> [Ru(NO)(NO ₂)(X-Y) ₂](PF ₆) ₂ :14
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES16
5.1. Caracterização dos complexos16
5.1.1. Espectroscopia Vibracional dos nitrosilo complexos livres e imobilizados16
Infravermelho16
Espectroscopia Raman21
5.1.2. Espectroscopia Eletrônica dos nitrosilos complexos imobilizados32
Ultravioleta – Visível com reflectância32
5.1.3. Voltametria de pulso diferencial dos nitrosilos complexos
5.2. Reatividade dos nitrosilo complexos47
5.2.1. Acompanhada por Espectroscopia Vibracional47
Infravermelho - Irradiação com Sistema de LED's e Luz Branca

Raman – Irradiação com Luz Branca	62
5.2.2. Acompanhada por Eletroquímica	69
Voltametria de Pulso Diferencial dos nitrosilo complexos imobilizados – Ap Potencial	licação de 69
Voltametria de Pulso Diferencial dos nitrosilo complexos imobilizados – com Sistema de LED's	Irradiação 78
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	81
7. REFERÊNCIAS	

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Espectros na região do infravermelho do *cis*-[RuCl₂(bpy)₂] em pastilha de KBr. Faixa de varredura: 4000 a 400 cm⁻¹......16 Figura 2 - Espectros na região do infravermelho do cis-[RuCl₂(phen)₂] em pastilha de KBr. Faixa de varredura: 4000 a 400 cm⁻¹.....17 Figura 3 - Espectro na região do infravermelho cis-[Ru(NO)(NO2)(bpy)2](PF6)2 em pastilha de KBr. Faixa de varredura: 4000 a 400 cm⁻¹.....17 Figura 4 – Espectro na região do infravermelho cis-[Ru(NO)(NO₂)(phen)₂](PF₆)₂ em pastilha de KBr. Faixa de varredura: 4000 a 400 cm⁻¹......18 Figura 5 – Espectro na região do infravermelho da matriz de sílica sem adição de complexos, disperso em KBr. Faixa de varredura: 4000 a 400 cm⁻¹......20 Figura 6 - Espectro Raman do cis-[Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂](PF6)₂ livre (magenta) e do precursor *cis*-[RuCl₂(bpy)₂] (azul). Região de 100 a 1100 cm⁻¹......21 Figura 7 - Espectro Raman do cis-[Ru(NO)(NO2)(bpy)2](PF6)2 livre (magenta) e do Figura 8 – Espectro Raman do *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂](PF6)₂ imobilizado via método hidrolítico (TEOS marca Acros) (vermelho) e o complexo livre (azul). Região Figura 9 - Espectro Raman do cis-[Ru(NO)(NO2)(bpy)2](PF6)2 imobilizado via método hidrolítico (TEOS marca Acros) (vermelho) e o complexo livre (azul). Região de 100 Figura 10 – Espectro Raman do cis-[Ru(NO)(NO2)(phen)2](PF6)2 livre (roxo) e do Figura 11 – Espectro Raman do cis-[Ru(NO)(NO₂)(phen)₂](PF₆)₂ livre (roxo) e do Figura 12 – Espectro Raman do cis-[Ru(NO)(NO₂)(phen)₂](PF₆)₂ livre (azul) e do cis-Ru(NO)(NO₂)(phen)₂](PF₆)₂ encapsulado via método. hidrolítico (TEOS) (vermelho). Figura 13 – Espectro Raman do cis-[Ru(NO)(NO₂)(phen)₂](PF₆)₂ livre (azul) e do cis-[Ru(NO)(NO₂)(phen)₂](PF₆)₂ encapsulado via mét. hidrolítico (TEOS) (vermelho).

Figura 14 - Espectro na região do ultravioleta-vísivel para o branco (matriz de sílica) Espectro na região do ultravioleta-vísivel para o Figura 15 cis-Espectro na região do Figura 16 ultravioleta-vísivel para o cis-Espectro na 17 região do ultravioleta-vísivel para o Figura cis-[Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂]²⁺ imobilizado via método hidrolítico. Após deconvolução.35 Figura 18 - Espectro na região do ultravioleta-vísivel para o cis-[Ru(NO)(NO2-Figura 19 - Voltamograma de pulso do cis-[Ru(NO)(NO2)(bpy)2](PF6)2 5,64 x 10-4 mol.L⁻¹, em solução aquosa ácida de HCI/KCI 0,1mol L⁻¹, v = 100 mV s⁻¹. Varredura Figura 20 - Voltamograma de pulso do *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(phen)₂](PF₆)₂ 5,31 x 10⁻⁴ mol.L⁻¹, em solução aquosa ácida de HCl/KCl 0,1mol L⁻¹, v = 100 mV s⁻¹. Varredura catódica e anodica......40 Figura 21 - Voltamograma de pulso do *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂](PF₆)₂ imobilizado em sílica (0,025 mmol/g) e misturado com pasta de carbono, usando como eletrólito de suporte, solução aquosa ácida de HCl/KCl 0,1mol L⁻¹, v = 100 mV s⁻¹. Varredura Figura 22 - Voltamograma de pulso do *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(phen)₂](PF₆)₂ imobilizado em sílica (0,038 mmol/g) misturado em pasta de carbono, usando como eletrólito de suporte, solução aquosa ácida de HCl/KCl 0,1mol L⁻¹, v = 100 mV s⁻¹. Varredura catódica......42 Figura 23 - Voltamograma de pulso diferencial da matriz de sílica usando o Figura 24 - Voltamograma de pulso diferencial da matriz de sílica TEOS 99% (Fluka) e do complexo cis- [Ru(NO)(NO2)(bpy)2](PF6)2 imobilizado na mesma matriz via método hidrolítico......46 Figura 25 - Voltamograma de pulso diferencial da matriz de sílica usando o organosilano TEOS 99% (Fluka) e do complexo cis-[Ru(NO)(NO2)(phen)2](PF6)2 Figura 26 - Espectro na região do infravermelho do cis-[Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂](PF₆)₂ 49

Figura 27– Espectro na região do infravermelho do cis-[Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂](PF₆)₂ em pastilha de KBr, a cada 10 min de irradiação com luz branca. Inserido: Região de Figura 28 - Espectro na região do infravermelho do *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(phen)₂](PF₆)₂ em pastilha de KBr, a cada 10 min de irradiação com luz branca......50 Figura 29 - Espectro na região do infravermelho do cis-[Ru(NO)(NO₂)(phen)₂](PF₆)₂ em pastilha de KBr, a cada 10 min de irradiação com luz branca. Inserido: região de Figura 30 - Espectro na região do infravermelho do cis-[Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂](PF₆)₂ em pastilha de KBr, a cada 10 min de irradiação com LED (365nm). Faixa de 2000 a 1840 cm⁻¹......55 Figura 31– Espectro na região do infravermelho do cis-[Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂](PF₆)₂ em pastilha de KBr, a cada 10 min de irradiação com LED (365nm). Faixa de 1700 a 1200 cm-156 Figura 32 – Espectro na região do infravermelho do cis-[Ru(NO)(NO₂)(phen)₂](PF₆)₂ em pastilha de KBr, a cada 10 min de irradiação com LED (365nm). Faixa de 2000 a Figura 33 – Espectro na região do infravermelho do cis-[Ru(NO)(NO₂)(phen)₂](PF₆)₂ em pastilha de KBr, a cada 10 min de irradiação com LED (365 nm). Faixa de 1700 a Figura 34– Espectro na região do infravermelho do cis-[Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂](PF₆)₂ encapsulado pelo método hidrolítico (TEOS), em pastilha automontada, a cada 10 minutos de irradiação com sistema de LED de 365 nm. Região de 1900 a 1840 cm⁻¹.59 Figura 35 – Espectro na região do infravermelho do cis-[Ru(NO)(NO2)(phen)2](PF6)2 encapsulado pelo método hidrolítico (TEOS), em pastilha automontada, a cada 10 minutos de irradiação com sistema de LED violeta. Região de 2000 a 1840 cm⁻¹....60 Figura 36 – Espectro na região do infravermelho do cis-[Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂](PF₆)₂ encapsulado pelo método hidrolítico (TEOS), em pastilha automontada, a cada 10 min de irradiação com luz branca. Região de 2000 a 1840 cm⁻¹......61 Figura 37 – Espectro na região do infravermelho do cis-[Ru(NO)(NO₂)(phen)₂](PF₆)₂ encapsulado pelo método hidrolítico (TEOS), em pastilha automontada, em diferentes tempos de irradiação com luz branca. Região de 2000 a 1840 cm⁻¹......62

Figura 38 – Espectro Raman do *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂](PF6)₂ livre antes da fotolise (magenta) e o complexo livre após fotolise com luz branca (1hora e 50 min de irradiação)(azul). Região de 100 a 1100 cm⁻¹63 Figura 39 – Espectro Raman do *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂](PF6)₂ livre antes da fotolise (magenta) e o complexo livre após fotolise com luz branca (1hora e 50 min de irradiação)(azul). Região de 1100 a 1700 cm⁻¹64 Figura 40- Espectro Raman do cis-[Ru(NO)(NO2)(bpy)2](PF6)2 encapsulado antes da fotolise (magenta) e o complexo encapsulado após fotolise com luz branca (1hora e 40 min de irradiação)(azul). Região de 100 a 1100 cm⁻¹..... Figura 41 – Espectro Raman do cis-[Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂](PF6)₂ encapsulado antes da fotolise (magenta) e o complexo encapsulado após fotolise com luz branca (1hora e 40 min de irradiação)(azul). Região de 1100 a 1700 cm⁻¹..... Figura 42 – Espectro Raman do *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(phen)₂](PF₆)₂ livre antes (magenta) e depois da irradiação com luz branca, por 1 hora e 50 min (azul). Região de 100 a 1000 cm⁻¹67 Figura 43– Espectro Raman do cis-[Ru(NO)(NO₂)(phen)₂](PF₆)₂ livre antes (magenta) e depois da irradiação com luz branca, por 1 hora e 50 min (azul). Região de 1000 a 2000 cm⁻¹67 Figura 44 – Espectro Raman do cis-[Ru(NO)(NO₂)(phen)₂](PF₆)₂ encapsulado via mét. Hidrolítico (TEOS) antes (magenta) e depois da irradiação com luz branca, por 1 hora e 40 min (azul). Região de 100 a 1000 cm⁻¹68 Figura 45 - Espectro Raman do cis-[Ru(NO)(NO₂)(phen)₂](PF₆)₂ encapsulado via mét. Hidrolítico (TEOS) antes (magenta) e depois da irradiação com luz branca, por 1 hora e 40 min (azul). Região de 1000 a 2000 cm⁻¹68 Figura 46 - Voltamograma de pulso diferencial do cis- [Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂](PF₆)₂ imobilizado via método hidrolítico (TEOS 95%) com sucessivas varreduras catódicas e a matriz de sílica (TEOS 95%).70 Figura 47 - Voltamograma de pulso diferencial do cis- [Ru(NO)(NO₂)(byp)₂](PF₆)₂ imobilizado via método hidrolítico (TEOS 99%), Varreduras catódica e anódica (em verde), seguida de outras varreduras catódica e anódica a (em azul)......71 Figura 48 - Voltamograma de pulso diferencial do cis- [Ru(NO)(NO₂)(phen)₂](PF₆)₂ imobilizado via método hidrolítico (TEOS 99%), Varreduras catódica e anódica (em verde), seguida de outra varreduras catódica (em azul).....72

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Lista de substâncias usadas no trabalho.....11 Tabela 2 - Dados espectroscópicos na região infravermelho de cis-[RuCl₂(X-Y)₂] e *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(X-Y)₂](PF₆)₂.....18 Tabela 3. Dados de espectroscopia Raman de cis-[RuCl₂(bpy)₂] e cis-[Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂](PF₆)₂ não imobilizados.22 Tabela 4. Dados de espectroscopia Raman do cis-[Ru(NO)(NO2)(bpy)2](PF6)2 não imobilizado (livre) e imobilizado.....25 Tabela 5. Dados de espectroscopia Raman do *cis*-[RuCl₂(phen)₂] *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(phen)₂](PF₆)₂ não imobilizados (livre)......28 Tabela 7. Dados de espectroscopia na região do ultravioleta-vísivel dos complexos Tabela 8. Dados de potenciais de redução (V) envolvendo o grupo NO coordenado nos complexos cis-[Ru(NO)(NO2)(X-Y)2]2+ versus Ag/AgCl, em solução aquosa ácida Tabela 9 - Dados de vN-O (cm⁻¹) em diferentes estados meta-estável (intermediários), obtidos após irradiação de luz branca em cis-[Ru(NO)(NO2)(X-Y)₂]²⁺, dispersos em KBr, atribuidos de acordo com as estruturas do Esquema 5....55 Tabela 10 - Dados de vN-O (cm⁻¹) em diferentes estados meta-estável (intermediários), obtidos após irradiação de luz LED 365 nm em cis-[Ru(NO)(NO2)(X- Y_{2}^{2+} , dispersos em KBr, atribuidos de acordo com as estruturas do Esquema 5...58

ÍNDICE DE ESQUEMAS

RESUMO

Os estudos voltados para a síntese e reatividade de complexos contendo o grupo NO na composição (chamados nitrosilo complexos) que podem liberar óxido nítrico após estimulo químico, fotoquímico ou eletroquímico, têm sido bastante difundidos, em virtude da descoberta da participação do óxido nítrico em funções vitais para os organismos, a exemplo: na neurotransmissão, atuando na memória e aprendizado; no sistema imunológico, propiciando a destruição de células cancerígenas e parasitárias; na vasodilatação, regulando a pressão arterial e relaxando o músculo cardíaco liso; entre outras atividades vitais para o organismo.

Estudos com intuito de controlar a velocidade com que nitrosilo complexos liberam óxido nítrico após estímulo, também tem sido desenvolvidos. Buscando um maior controle na velocidade de liberação de óxido nítrico tem-se empregado a imobilização dos nitrosilo complexos em matrizes, como por exemplo, sílica, hidrogéis, silicone e outros. Tem-se destacado os trabalhos com matriz de sílica obtida via processo sol-gel, porque trata-se de um método de fácil preparação, baixo custo e que produz um material de fácil caracterização.

A imobilização de nitrosilo complexos em sílica tem como vantagens: i) a estrutura e reatividade química dos nitrosilo complexos não são alterados significativamente; ii) propicia uma maior estabilidade química dos nitrosilo complexos em condições fisiológicas, visto que os complexos encontram-se protegidos dentro da estrutura da matriz, evitando assim a ocorrência de reações indesejadas; iii) propicia controle na velocidade de liberação de NO, quando comparado com os estudos em solução, uma vez que, após liberado, através de estímulo fotoquímico ou eletroquímico, o NO tem ainda que difundir pela matriz.

Diante do que foi exposto, os objetivos deste trabalho de dissertação foram imobilizar os nitrosilo complexos do tipo *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(X-Y)₂](PF₆)₂, (X-Y = 2,2'-bipiridina ou 1,10'-fenantrolina) em matriz de sílica, caracterizar os materiais obtidos, bem como estudar a reatividade fotoquímica usando como fonte de luz um sistema de LED (λ = 365 nm) e luz branca e reatividade eletroquímica.

Os complexos foram sintetizados a partir do *cis*-[RuCl₂(X-Y)₂], passando por *cis*-[Ru(NO₂)₂(X-Y)₂], até a obtenção dos complexos de interesse de fórmula *cis*- [Ru(NO)(NO₂)(X-Y)₂](PF₆)₄. Os compostos de interesse foram imobilizados via processo sol-gel, utilizando o tetraetoxisilano (TEOS) para a produção da matriz de sílica. Os complexos *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(X-Y)₂](PF₆)₄ imobilizados foram caracterizados via espectroscopia na região do ultravioleta/visível com acessório de reflectância, na região do infravermelho, espalhamento Raman e voltametria de pulso diferencial. Os resultados obtidos sustentam a obtenção dos compostos propostos e que os mesmos quando imobilizados encontram-se dentro da rede tridimensional de sílica.

A reatividade fotoquímica dos complexos livres e imobilizados foi avaliada através da espectroscopia vibracional (Infravermelho e Raman), e para os complexos imobilizados foi também utilizada à voltametria de pulso diferencial para acompanhar as sucessivas eletrolises. A partir destes estudos, constatou-se que os complexos liberam óxido nítrico após aplicação de potencial suficiente para a ocorrência da redução NO⁺/ NO⁰ ou sob irradiação de luz branca ou luz de um sistema de LED (365 nm). Constatou-se também que a irradiação de luz promove a fotoisomerização do ligante nitro.

ABSTRACT

Studies focused on the synthesis and reactivity of complexes containing nitric oxide (the so called nitrosyl complexes), that can release NO after chemical, photochemical or electrochemical stimulation, have recently been extensively reported in the literature. This is due to discoveries of the role of nitric oxide in vital functions of living organisms, such as: neurotransmission; memory and learning; strengthening the immune system, by leading the destruction of cancer and parasitic cells; in vase dilation, regulating blood pressure and relaxing the smooth cardiac muscles, among others.

Studies with the aim of controlling the rate at which nitric oxide is released from nitrosyl complexes upon stimulation, have also been reported. Seeking a better control of the NO release rate upon stimulation, some studies have focused on the immobilization of the nitrosyl complexes in certain matrices, such as, silica, hydrogels, silicone, and others. In particular, much work has been focused on silica matrix immobilization, since it is an easy process, low cost and the final product is easy to characterize.

Immobilization of nitrosyl complexes in a silica matrix has the following advantages: i) the structure and chemical reactivity do not significantly change after immobilization; ii) it provides greater chemical stability to the complexes under physiological conditions, since they're now protected inside the matrix, thus avoiding undesired side reactions; iii) it also provides and extra control to the NO release rate, as compared to the same process in solution, since, after being released by one of the stimuli (photochemical or electrochemical), the NO still has to diffuse through the matrix.

Based on what was just presented, the objectives of this dissertation work became to synthesize and characterize nitrosyl complexes with the molecular formula *cis*- $[Ru(NO)(NO_2)(X-Y)_2](PF_6)_2$, (X-Y = 2,2'-bipyridine e 1,10- phenanthroline) followed by immobilization in silica matrices and characterization of the products thus prepared. The complexes were synthesized using *cis*- $[RuCl_2(X-Y)_2]$ as the starting material, *cis*- $[Ru(NO_2)_2(X-Y)_2]$ were the intermediates, until the target complexes with formula *cis*- $[Ru(NO_2)_2(X-Y)_2](PF_6)_4$ were obtained. These target complexes were immobilized via a sol–gel process using tetraethoxysilane (TEOS) for developing the silica matrix. The immobilized *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(X-Y)₂](PF₆)₄ complexes were characterized by UV / Visible spectroscopy, with a reflectance accessory, by Infrared (IR), and Raman spectroscopy, and differential pulse voltammetry. The results obtained from these characterization measurements confirm the preparation of the expected compounds and that, when immobilized, they're locked inside the 3D–silica network.

The photochemical reactivity of the free (nonimmobilized) and the immobilized complexes was evaluated by Vibrational Spectroscopy (IR and Raman) and, just for the immobilized complexes, differential pulse voltammetry was employed to follow the stepwise electrolysis. From these results, it was determined that the complexes release NO following the application of enough potential for the NO+/NO^o reduction to occur, or under irradiation of white light or an LED ($\lambda \sim 365$ nm). It was also determined that light irradiation also promotes photoisomerization of the nitro ligand.

ABREVIATURAS

Símbolo	Significado
ERONs	espécies reativas de nitrogênio e oxigênio
E _{apl}	Potencial aplicado
bpy	2,2-bipiridina
IL	Interna do Ligante
Sistema de LED	Sistema de diodo emissor de luz
phen	1,10-fenantrolina
TCLL	Transferência de carga ligante-ligante
TCML	Transferência de carga metal-ligante
TCLM	Transferência de carga ligante-metal
TEOS	Tetraetoxisilano
PDMS	Poli(dimetilsiloxano)

1. INTRODUÇÃO

As descobertas relativas à atuação do NO como uma molécula sinalizadora no sistema cardiovascular, levou à escolha do NO como a molécula do ano pela revista Science em 1992 e o prêmio Nobel de fisiologia e medicina para os pesquisadores Robert F Furchgott, Louis J Ignarro e Ferid Murad em 1998. [IGNARRO, L.J., 2000; IGNARRO, L.J. e FUKUTO, J.M., 1997]. A partir de então, diversos são os trabalhos envolvendo a biossíntese e a reatividade do NO. [SILVA, D, da C. e col, 2011; BARRETO, R. de L. e col., 2005; QUEIROZ, S.L. e col., 1999 e outros]

O NO é uma molécula endógena e a biossíntese no organismo animal ocorre via oxidação da L-arginina, cujo processo é catalisado por uma enzima existente nas células endoteliais (NO sintetase endotelial); uma vez produzido, o óxido nítrico atua no mecanismo de transdução desencadeando vários tipos de respostas fisiológicas, um desses processos indica que o sistema cardiovascular está em um estado de constante vasodilatação dependente da geração de NO; desta forma o óxido nítrico pode ser considerado como um vasodilatador.

A reatividade do NO pode ser explicada pela configuração eletrônica $(\sigma_{2s})^2$ $(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2pz})^2 (\pi_{2p})^4 (\pi_{2p})^1$ dessa espécie química, como representado no diagrama de orbital molecular do Esquema 1. O NO trata-se de uma espécie radicalar, visto que possui 1 elétron desemparelhado, o que o torna reativo frente a outras moléculas e radicais presentes no meio fisiológico, participando, por exemplo, de processos redox, ao perder o elétron desemparelhado em reações de oxidação ou ao ganhar elétron em reações de redução.



Esquema 1 - Diagrama de Orbitais Moleculares do NO.

No organismo o óxido nítrico também pode ser envolvido em reações com oxigênio (O_2) e espécies reativas de oxigênio, como o íon superóxido (O_2^{-}) formando as chamadas espécies reativas de nitrogênio e oxigênio – ERONs, como o peroxinitrito (OONO⁻), conforme representado nas Equações 1 e 2. [QUEIROZ, S.L. e col., 1999; PADMAJA, S. e col., 1993; e outros]

$2 \text{ NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ NO}_2$	(Eq. 1)
$NO + O_2^- \rightarrow OONO^-$	(Eq. 2)

O peroxinitrito em meio fisiológico é protonado, formando o ácido peroxinitroso (HONO₂) e produtos de decomposição (OH e NO₂) (Equação 3) que são oxidantes em meio biológico, podendo reagir com biomoléculas como tióis e bases nitrogenadas do DNA, destruindo componentes essenciais das células, as quais podem ser cancerígenas ou sadias. [BARRETO, R. L. e col. 2005]

$$HONO_2 \rightarrow OH + NO_2$$
 (Eq. 3)

O óxido nítrico também pode reagir com proteínas que contenham íons metálicos na composição (metalo-proteinas). Verifica-se no diagrama do orbital molecular, Esquema 1, que óxido nítrico apresenta um par de elétrons no orbital molecular σ_z , podendo atuar como σ -doador de par de elétrons frente a metais de transição, ou seja, pode atuar como base de Lewis. Além disto, como apresenta orbitais π^* parcialmente preenchidos, pode atuar como π -receptor de elétrons frente a o metal em baixo estado de oxidação, como representado na Esquema 2. Assim, no meio fisiológico, NO pode reagir com o ferro presente no grupo heme de proteínas, a exemplo, hemoglobina, mioglobina e citocromo oxidase, de modo que, a concentração de NO no organismo e a magnitude da força da ligação formada Fe – NO poderá ocasionar a inativação reversível ou irreversível da metalo-proteína.



Esquema 2 – Representação da ligação M-NO: (a) NO doa par de elétrons para M formando ligação σ (sigma) e (b) se M for ácido de Lewis mole, retrodoa densidade eletrônica para NO formando a ligação π (pi).

A atuação benéfica ou maléfica do óxido nítrico é regida por vários fatores, um deles é a concentração do óxido nítrico no organismo, de modo que, a depender da concentração num dado tecido, este pode atuar beneficamente ou como uma toxina. Por exemplo, NO tem o papel como neurotransmissor, atuando na memória e aprendizado; no sistema imunológico propiciando a destruição de células cancerígenas e parasitárias; como vasodilatador regulando a pressão arterial e relaxando o músculo cardíaco liso, entre outras atividades vitais para o organismo. Mas, a deficiência na produção natural de NO pode ocasionar doenças como: hipertensão, angina e impotência sexual.

Nos casos em que há carência na produção endógena de NO é de fundamental importância a administração de fármacos que em meio biológico possam atuar como

doadores de óxido nítrico de forma controlada a fim de sanar essa deficiência e promover o bom funcionamento do organismo.

Já se conhece a existência de compostos orgânicos e inorgânicos que geram NO através de reações químicas catalisadas por enzimas, e não enzimático, após estímulos (luz, redução química ou eletroquímica, reação com tióis), por exemplo, alguns nitritos e nitratos orgânicos, as nitrosaminas, os nitrosotiois, compostos de coordenação, entre outros. [WILLIAMS, D.L.H., 2004; Ignarro, L. J., 2000]

O complexo nitroprussiato de sódio (Na₂[Fe(CN)₅NO].2H₂O) é um vasodilatador usado em caso de emergência no controle da pressão arterial, e trata-se de complexo metálico que apresenta o NO coordenado, que transporta este ligante nitrosil para seu sítio alvo. Porém a velocidade de liberação de óxido nítrico é próxima a liberação de cianeto, que em concentrações na ordem de 10⁻⁸ mol.L⁻¹ é letal, havendo a necessidade de administração de outro medicamento que minimize o efeito (antídoto). Daí a necessidade de sintetizar e investigar a reatividade de complexos com óxido nítrico na composição, capazes de liberá-lo assim como o nitroprussiato de sódio, mas que sejam menos tóxicos. [MONCADA e col., 1991; STOCHEL e col., 1998].

Há vários estudos envolvendo nitrosilo complexos metálicos, contendo o metal ferro [VANIN, A.F., 2009; LEE, J. e col., 2004], bem como há complexos do tipo $[M(NO)(CN)_5]^{2^-}$, em que M = Mn^{II}, Fe^{II}, Ru^{II}, Os^{II}, entre outros.[GANS e col., 1966]

Observa-se um enfoque maior para estudos envolvendo nitrosilo complexos de rutênio, em que as estruturas estão bem desvendadas, apresentando reatividade química interessante quanto à liberação de óxido nítrico, e para alguns trabalhos há resultados promissores nos estudos biológicos, como também há estudos envolvendo complexos capturadores de óxido nítrico. [MARCHESI, M.S.P., 2008; GOLFETO, C.C., 2008; VERTAMATTI, A.G.C., 2012; DE LIMA, R.G., 2006; FERREIRA, K.Q., 2004; TFOUNI, E. e col., 2003; TFOUNI, E. e col., 2012; entre outros].

Os estudos com nitrosilo complexos de rutênio tem-se difundido, em virtude destes, a depender dos ligantes coordenados, apresentarem baixa toxicidade; são solúveis em água, como também há estudos em meio não aquoso, a exemplo do [Ru(salen)(NO)(X)] em que X= CI, H₂O; geralmente passam por menos reações paralelas, por exemplo, não liberam outros ligantes além do NO, o que não ocorre

com complexos de ferro, a exemplo do nitroprussiato de sódio. [Bordini, J. e col., 2002; TORSONI, A.S. e col. 2002]

Os estudos envolvendo complexos de rutênio(II) com NO e ligantes polipiridínicos (1,10'-fenantrolina e 2,2'-bipiridina) mostram-se promissores devido à baixa toxicidade dos mesmos. [TFOUNI, E. e col, 2003] Tais espécies químicas apresentam o óxido nítrico na composição com caráter de íon nitrosônio (NO⁺), cuja freqüência de estiramento, já se tem conhecimento, encontra-se na faixa de 1890 – 1950 cm⁻¹ [GANS e col., 1966].

Quanto à reatividade dos nitrosilo complexos já conhecidos sabe-se que os mesmos podem atuar como liberadores de óxido nítrico após estimulo químico, fotoquímico ou eletroquímico. [MASCHARAK,P.K., 2012]

Sabe-se também que nitrosilo complexos a depender dos coligantes, apresentam bandas de campo ligante (CL), interna do ligante (IL), banda de transferência de carga metal - ligante (TCML) e transferência de carga ligante – metal (TCLM), como também a depender do complexo pode haver bandas de transição de carga ligante- ligante (TCLL). [KOVALEVSKI, e col., 2005; GORELSKY, S.I. e col., 2000]

Para nitrosilo complexos com caráter de $Ru^{II} - NO^+$, ao irradiar luz com energia suficiente para promover a transição eletrônica do metal para o ligante nitrosil, forma-se a espécie excitada, decorrente de uma transferência de elétrons intramolecular, na qual admite-se que o centro metálico é oxidado e o ligante é reduzido,formando o fragmento $[Ru^{II} - NO^0]$, cuja força da ligação é menor que no fragmento $[Ru^{II} - NO^+]$, visto que a densidade eletrônica compartilhada entre o metal (M) e o ligante é maior para o fragmento $[Ru^{II} - NO^+]$, cuja retrodoação é mais efetiva. Uma vez a espécie excitada sendo formada, é possível que o grupo NO seja substituído por uma espécie do solvente [TFOUNI e col, 2003; BORDINI, J. e col., 2002, RONCAROLLI e col., 2007; MASCHARAK, P.K., 2012].

A liberação de NO também pode ser promovida, após estimulo eletroquímico, pois sabe-se que o NO coordenado, com caráter de NO⁺, pode ser reduzido a outras formas como NO⁰, NO⁻ e até mesmo a NH₃, que podem permanecer coordenados ou não. Há estudos que mostram que NO⁰ e NO⁻ podem ser liberados da esfera de coordenação, visto que a ligação M – NO⁰ ou M – NO⁻ pode ser fraca o suficiente para a substituição do grupo NO por uma espécie do meio. [RONCAROLLI e col., 2007]

Como não se pode atribuir com segurança os estados de oxidação formais do centro metálico e do grupo NO, nestes complexos, devido a alta deslocalização eletrônica, Enemark e Felthanm (1974) propuseram uma notação para os complexos, levando em consideração a quantidade total de elétrons de valência, por exemplo, {RuNO}ⁿ, em que *n* é o somatório do número de elétrons em orbitais d (Ru) e em π^* (NO). Para os nitrosilo complexos aqui estudados propõe-se a notação {RuNO}⁶.

Diversos estudos indicam que complexos {RuNO}⁶ em solução aquosa estão sujeitos à reações paralelas à liberação de NO, como a reação de hidrolise básica, mesmo em pH fisiológico, que pode alterar suas propriedades como doadores de óxido nítrico. Portanto, são necessárias alternativas para manter a composição do complexo até o local onde o NO deve ser liberado. Dentre as possibilidades pode-se citar a imobilização do complexo em matrizes biocompativeis.

Os estudos mais recentes na área de tecnologia dos materiais tem buscado a obtenção de materiais cujas propriedades não são encontradas nos convencionais. [JOSÉ, N.M. e col., 2005].

No âmbito da Química dos materiais tem-se investido na imobilização ou encapsulamento de espécies químicas, a exemplo de corantes, proteínas, enzimas, complexos metálicos, etc., para obtenção de um material com propriedades de interesse. [DORO, F.G., 2008 e BENVENUTTI e col, 2009] Estes materiais obtidos por encapsulamento geralmente são preparados pela mistura de um dado componente em pequena quantidade, o qual se deseja imobilizar, com outro componente em maior quantidade, chamado de matriz.

Os métodos para imobilização e os componentes que podem ser utilizados como matriz são diversos, por exemplo, sílica, silicone, hidrogéis, PVC, vidros iônicos, entre outros. [HENCH, L.L. e col., 1990; TFOUNI, E. e col., 2010;] Mas os trabalhos têm dado destaque para o uso de matrizes de silicatos contendo grupos alquila, os chamados organicamente modificados, cujas aplicações são inúmeras. [TFOUNI e col, 2010; HENCH e col, 1990; Nassar, E.J. e col., 2002; ALFAYA, A.A.S e col., 2002]

No processo de imobilização é desejável que as propriedades de cada componente não sejam alteradas, mas que a combinação desses componentes proporcione um material com características de interesse [JOSÉ, N.M. e col., 2005]. Isso por que essas características específicas podem não ser intrínsecas dos

componentes isolados, e sim da combinação das propriedades de ambos, formando materiais com propriedades potencializadas, como o aumento da estabilidade térmica, química, flexibilidade, e propriedades mecânicas e ópticas melhores. Por exemplo, ao imobilizar um nitrosilo complexo pretende-se que a matriz na qual foi inserido propicie estabilidade química ao composto a fim de evitar que o mesmo passe por reações indesejadas, mas, que após estimulo adequado, o óxido nítrico seja liberado de forma controlada. [de Lima, R.G. e col., 2007] Além disso, é interessante que o produto formado após a saída do NO possa capturar nitrito presente em meio biológico e o mesmo seja convertido a NO⁺, nessas condições. [BORDINI, J. e col., 2005; DORO, F.G., e col., 2007; FERREIRA, K.Q. e col., 2006]

Há relatos de que o encapsulamento de nitrosilo complexos em uma matriz sólida pode ocasionar modificações nas propriedades cinéticas, tais como a velocidade de liberação de NO, menor do que quando o composto encontra-se em solução. [FERREIRA, K.Q. e col., 2006]

O tetraetoxisilano (TEOS) é um exemplo de alcoxisilano muito utilizado para preparação de sílica, através do processo sol-gel que requer reagentes de baixo custo [NASSAR, E.J. e col., 2002; LIMPO, J. e col., 1993]

As matrizes de sílica obtidas no processo sol-gel formam materiais com boas propriedades mecânicas e ópticas, favorecendo que a estrutura do material seja caracterizada por analise elementar CNH, RMN ²⁹Si e ¹³C confirmando a presença dos grupos alquila no polímero, além de técnicas espectroscópicas vibracionais, em que se podem identificar os grupos siloxanos (Si – O – Si) e grupos silanóis (Si – OH) presentes na estrutura da amostra. [NASSAR e col, 2002]

O processo *sol-gel* trata-se da polimerização de organosilanos em que inicialmente tem-se um *sol* que é constituído de uma suspensão de partículas coloidais (1 e 1000 nm) em um líquido, que converte-se, através de reações de hidrolise e condensação, numa estrutura rígida contendo as partículas coloidais (gel coloidal) ou cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobilizam a fase líquida nos seus interstícios (poros). Após a secagem do *gel*, na qual, evapora-se o solvente e o álcool formado na hidrolise, obtendo-se um *xerogel*, material que pode ser de baixa ou alta porosidade. [JOSE e col, 2005; NASSAR e col, 2002; BRAMBILLA, R., 2007; HENCH, L.L., 1990]



Esquema 3 – Estrutura do alcoxisilano TEOS

As propriedades do xerogel dependem de vários fatores, a exemplo, a extenção das reações de hidrolise e condensação durante o processo sol-gel, as propriedades do alcoxisilano utilizado como precursor, o solvente, o método de gelificação, o catalisador empregado, entre outros fatores que são essenciais para a obtenção de materiais com as propriedades desejáveis.

As reações de hidrólise e condensação envolvendo o alcoxisilano TEOS são representadas nas Equações 4 e 5. [LIMPO, J. e col., 1993]

Equação 4 – Hidrolise do TEOS

 $(EtO)_{3}SiOCH_{2}CH_{3} + H_{2}O \longrightarrow (EtO)_{3}SiOH + CH_{2}CH_{3}OH$

Equação 5 – Condensação dos produtos da hidrolise do TEOS

 $(EtO)_{3}SiOH + (EtO)_{3}SiOH \longrightarrow (EtO)_{3}Si-O-Si(OEt)_{3} + H_{2}O$ $(EtO)_{3}SiOCH_{2}CH_{3} + (EtO)_{3}SiOH \longrightarrow (EtO)_{3}Si-O-Si(OEt)_{3} + EtOH$

A obtenção da matriz de sílica através da polimerização do TEOS usando processo sol-gel é possível tanto pelo método hidrolítico quanto pelo não-hidrolítico. O primeiro método faz-se por meio de catálise em solução aquosa ácida ou básica, já o segundo método utiliza-se catalisador de estanho em meio não aquoso e além do TEOS usa-se um organosilano, por exemplo, o PDMS - poli(dimetilsiloxisano).

Neste caso a mistura apresenta propriedades bem distintas quando comparado ao processo com apenas um alcoxisilano (método hidrolítico), a exemplo, do tempo de gelificação, flexibilidade, aderência e rígidez.

Observou-se neste trabalho que as distintas propriedades desses materiais permitem aplicações diferentes, por exemplo, o material usando apenas TEOS propicia bons materiais na forma de xerogel (material seco e pulverizado), enquanto que o material obtido usando conjuntamente TEOS e PDMS é uma alternativa para preparação de filmes finos. Assim, como citado anteriormente, são muitos os fatores que contribuem para as propriedades do material de interesse.

2. OBJETIVOS

Sabendo-se que complexos do tipo *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(X-Y)₂]ⁿ⁺ contendo os ligantes bidentados 2,2'-bipiridina e 1,10-fenatrolina são potenciais liberadores de até dois mol de óxido nítrico por mol de complexo após estimulo fotoquímico ou eletroquímico, como relatado na literatura. Os objetivos deste trabalho de dissertação foram:

- Sintetizar e caracterizar os nitrosilo complexos do tipo *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(X-Y)₂](PF₆)₂, (X-Y = 2,2'-bipiridina ou 1,10'-fenantrolina) comparando com os dados relatados na literatura;
- 2. Estudar a reatividade fotoquímica dos nitrosilo complexos citados;
- 3. Imobilizar estes complexos em sílica e caracterizar os materiais obtidos;
- 4. Estudar a reatividade fotoquímica e eletroquímica dos complexos imobilizados.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Na Tabela 1 encontram-se listadas as substâncias, com suas procedências, usadas no trabalho.

Tabela 1. Lista de substâncias usadas no trabalho.

Substâncias	Procedência
Acetona	Aldrich
Acetonitrila	Aldrich
Ácido clorídrico	Merck
Ácido hexafluorfosfórico	Merck
Brometo de potássio	Merck
Grafite Powder G67-500	Fisher Scientific
Cloreto de lítio	Merck
Cloreto de potássio	Merck
Cloreto de rutênio hidratado	Aldrich
Dimetilformamida	Merck
Etanol	Merck
Hexafluorfosfato de amônio	Merck
Metanol	Merck
Nitrito de sódio	Merck
1,10-fenantrolina	Merck
Tetraetoxisilano	Acros Organics 95%
Tetraetoxisilano	Fluka 99%
2,2-bipiridina	Aldrich Chemicals

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

3.1. Medidas de Espectroscopia Vibracional

Os espectros na região do infravermelho foram registrados usando o aparelho BOMEM-MB-102, na faixa de 4000-400 cm⁻¹. As amostras foram preparadas em pastilhas automontadas dos complexos imobilizados, enquanto que os complexos não imobilizados foram dispersos em brometo de potássio (KBr). A intensidade de cada sinal dos espectros foi registrada usando o ar como branco.

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas no aparelho Laser Raman Spectrometer NRS-5100 da marca Jasco (532 nm), na faixa de 100 a 1962 cm⁻¹, no Laboratório de Propriedades Ópticas do IF-UFBa. As medidas foram realizadas nas amostras pulverizadas ou em forma de pastilhas.

3.2. Medidas de Espectroscopia Eletrônica

Para o estudo espectroscópico na região do ultravioleta-visível utilizou-se o espectrofotômetro UV-2450 Shimadzu com acessório de reflectância. As amostras no estado sólido foram pulverizadas e dispersas num porta amostra com janela de quartzo.

3.3. Medidas Eletroquímicas

Os estudos de voltametria de pulso diferencial e eletrólise a potencial controlado foram realizados em um potenciostato/galvanostato EG&G Princeton Applied Research (PAR) modelo 273A acoplado a um microcomputador compatível. Para o estudo dos complexos imobilizados empregou-se uma célula com o eletrodo modificado de pasta de carbono como eletrodo de trabalho, Ag/AgCI e fio de platina como eletrodos de referência e auxiliar, respectivamente. Para o estudo dos complexos em solução empregou-se o eletrodo de carbono vítreo (eletrodo de trabalho), Ag/AgCI (referência) e fio de platina (auxiliar).

O eletrodo de trabalho para complexos imobilizados foi preparado misturando 55 mg de carbono grafite, 1 a 2 gotas de óleo mineral (Nujol) e 25 mg do material contendo o complexo imobilizado formando uma pasta, a qual foi aplicada na superfície de um eletrodo de bastão de carbono. Todos os estudos eletroquímicos foram realizados em atmosfera de argônio utilizando a solução de HCI/KCI 0,1 mol/L como eletrólito de suporte.

3.4. Medidas de Fotoquímica

Para o estudo de reatividade fotoquímica dos complexos não-imobilizados e imobilizados utilizou-se como fontes de irradiação uma lâmpada de mercúrio de 125 W acoplada a um condensador, com destaque para emissão de radiação ultravioleta, e um sistema de LED de 365 nm, 73 W/m² de potência, construído pelo Laboratório de Propriedades Ópticas (LAPO) do Instituto de Física da UFBa. Acompanhou-se o comportamento por espectroscopia vibracional (Infravermelho e Raman), e voltametria de pulso diferencial (apenas complexos imobilizados).

4. PROCEDIMENTO DE SÍNTESE DOS COMPLEXOS

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

4.1. Síntese do *cis*-[RuCl₂(X-Y)₂], X-Y= bpy ou phen:

Dissolveu-se 1,00 g do cloreto de rutênio hidratado em 8,0 mL de dimetilformamida. O sistema foi mantido sob refluxo a 130 °C, agitação magnética e atmosfera de argônio até obter uma solução de coloração azulada (aproximadamente 1 h). Posteriormente, adicionou-se 2,20 g de cloreto de lítio e em seguida 1,70 g do ligante X-Y= 1,10-fenantrolina ou 2,2'-bipiridina previamente dissolvidos em 4,0 mL da mistura dimetilformamida/etanol (1:1). O sistema foi mantido nas mesmas condições citadas anteriormente por 6 h. Após 6 h de reação, adicionou-se 50,0 mL de acetona a temperatura ambiente e deixou-se o sistema em banho de gelo para formação de precipitado. Filtrou-se o líquido a vácuo e obteve-se

o sólido escuro. O sólido foi lavado com algumas porções de acetona e água deionizada. Rendimento obtido: 84% (X-Y= phen) e 74% (X-Y= bpy)

4.2. Síntese do *cis*-[Ru(NO₂)₂(X-Y)₂]:

Em 100,0 mL de solução água/etanol (1:3), previamente desaerada, dissolveuse 0,300 g do *cis*-[RuCl₂(X-Y)₂] e aqueceu-se o sistema até 50°C. Após solubilização, adicionou-se 0,8 g do nitrito de sódio (excesso de 20 vezes) previamente dissolvido em água desaerada. A mistura foi aquecida e mantida sob refluxo à 80°C por 2 h. Logo após resfriou-se o sistema por 1 h, efetuou-se uma filtração à vácuo e coletouse um sólido que foi lavado com etanol. Rendimento obtido: 83% (X-Y = phen) e 81% (X-Y = bpy).

4.3. Síntese do *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(X-Y)₂](PF₆)₂:

Dissolveu-se 150 mg do *cis*-[Ru(NO₂)₂(X-Y)₂] em 8 mL de metanol e deixouse o sistema sob agitação magnética. Adicionou-se aproximadamente 15 gotas de HPF₆ concentrado (65%). Após 15 min, adicionou-se 440 mg de NH₄PF₆ (em excesso). A mistura permaneceu sob agitação magnética durante 15 min e foi filtrada. Lavou-se o sólido obtido com metanol. Rendimento para o complexo contendo phen = 96% e para o complexo contendo bpy = 95%.

4.4. Imobilização dos complexos cis-[Ru(NO)(NO₂)(X-Y)₂](PF₆)₂:

A imobilização dos complexos na matriz foi realizada através do processo solgel empregando-se o método hidrolítico, conforme procedimento descrito na literatura. [HENCH, L.L., 1990]

Misturou-se 0,5 mL de tetraetoxisilano (TEOS), 0,1 mL de água deionizada e 0,4 mL de álcool etílico em um recipiente de PVC, sob agitação magnética. Em seguida, 4 mg do complexo desejado (bpy ou phen) previamente dissolvido em 0,2 mL de acetonitrila foi adicionado à mistura, após homogenização adicionou-se 0,04

mL de solução de ácido clorídrico 0,1 mol.L⁻¹ (catalisador). A mistura foi submetida a agitação magnética por uma hora ao abrigo da luz. Após este tempo, a mesma 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 à estufa a 60 °C por 24 horas para evaporação do solvente e em seguida armazenadas em dessecador. A quantidade de matéria dos complexos por grama de material foi calculada, obtendo-se 38 µmol/g para o complexo com phen e 25 µmol/g para o complexo com bpy.

Cada complexo foi imobilizado separadamente na matriz e um branco foi preparado nas mesmas condições experimentais. Este procedimento foi realizado empregando o tetraetoxisilano de dois fabricantes diferentes conforme consta na Tabela 1.
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização dos complexos

A fim de ratificar a obtenção dos compostos de formulação *cis*- $[Ru(NO)(NO_2)(X-Y)_2](PF_6)_2$, fez-se uma análise da estrutura dos compostos via espectroscopia na região do ultravioleta/visível, infravermelho, Raman, e voltametria de pulso diferencial.

5.1.1. Espectroscopia Vibracional dos nitrosilo complexos não-imobilizados e imobilizados

Infravermelho

As Figuras 1, 2, 3 e 4 mostram os espectros na região do infravermelho do complexo *cis*-[RuCl₂(X-Y)₂] e dos complexos *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(X-Y)₂](PF₆)₂, em que X-Y= bpy ou phen.



Figura 1 - Espectros na região do infravermelho do *cis*-[RuCl₂(bpy)₂] em pastilha de KBr. Faixa de varredura: 4000 a 400 cm⁻¹



Figura 2 - Espectros na região do infravermelho do *cis*-[RuCl₂(phen)₂] em pastilha de KBr. Faixa de varredura: 4000 a 400 cm⁻¹.



Figura 3 - Espectro na região do infravermelho *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂](PF₆)₂ em pastilha de KBr. Faixa de varredura: 4000 a 400 cm⁻¹.



Figura 4 – Espectro na região do infravermelho *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(phen)₂](PF₆)₂ em pastilha de KBr. Faixa de varredura: 4000 a 400 cm⁻¹.

A Tabela 2 mostra os dados espectrais na região do infravermelho para os compostos *cis*-[RuCl₂(X-Y)₂] e *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(X-Y)₂](PF₆)₂, em que X-Y= 2,2'bipiridina (bpy) ou 1,10-fenantrolina (phen), cujas atribuições são baseadas na literatura. [de SÁ, D.S., 2010; OOYAMA, D. e col., 1995]

Complexo	Número de Onda	Atribuições
	(cm ⁻¹)	
<i>cis</i> –[RuCl₂(bpy)₂]	3480	υO – Η (hidratação)
	3098, 3070 e 3040	υC –Η (bpy)
	1458	υC=N (bpy)
	1420	υC=C (bpy)
	764	γCH
<i>cis</i> –[RuCl₂(phen)₂]	3410	υO – Η (hidratação)
	3064, 3030 e 3010	υC –H (phen)
	1420	υC=N (phen)
	1404	υC=C (phen)

Tabela 2 - Dados espectroscópicos na região infravermelho de *cis*-[RuCl₂(X-Y)₂] e *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(X-Y)₂](PF₆)₂.

	713	γCH
<i>cis</i> -[Ru(NO)(X)(bpy) ₂](PF ₆) ₂	3440	υO – Η (hidratação)
$X = NO_2, OH_2$		
	1950 /1934	υN – Ο (NO ⁺)
	1615	υO – Η (H ₂ O)
	1455	υC=N (bpy)
	1420	υC=C (bpy)
	1320	υ ΟΝ-Ο (ΝΟ 2 ⁻)
	844 e 558	υ Ρ- F (PF ₆ ⁻)
	624	ρNO ₂
	480	υRu – N(bpy)
	0.450	
<i>cis</i> -[Ru(NO)(NO ₂)(phen) ₂](PF ₆) ₂	3452	υO – Η (hidratação)
	1941	υ N – Ο (NO ⁺)
	1430	υC=N (phen)
	1412	υC=C (phen)
	1325	υ ΟΝ-Ο (ΝΟ 2 ⁻)
	839 e 562	υP-F (PF ₆ ⁻)
	622	ρNO ₂

No espectro do complexo *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂](PF₆)₂, mostrado na Figura 3, observa-se 2 sinais na região característica de vN - O(NO⁺), sugerindo que obtevese uma mistura de nitrosilo complexos, provavelmente 0 cis-[Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂](PF₆)₂ e cis-[Ru(NO)(OH₂)(bpy)₂](PF₆)₂, o que está condizente com os dados obtidos na espectroscopia Raman e Voltametria de pulso (Vide nos itens 5.1.1 e 5.1.3). Estes complexos poderiam ser separados através de técnicas cromatograficas, mas como ambos apresentam o ligante de interesse (NO⁺ = nitrosil) e o complexo contendo o ligante aqua é um dos produtos esperados nos estudos com radiação de luz não foi necessário dispor de um método de separação para obtenção do complexo cis-[Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂(PF₆)₂ puro.

Os complexos *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(X-Y)₂](PF₆)₂ imobilizados foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, porém observou-se apenas a banda característica do υ N – O(NO⁺), cujos espectros serão mostrados no estudo de reatividade (Vide ítem 5.2.1), as demais bandas características dos ligantes X-Y, NO₂⁻ e H₂O foram encobertas pelas bandas características da matriz de sílica, espectro mostrado na Figura 5.



Figura 5 – Espectro na região do infravermelho da matriz de sílica sem adição de complexos, disperso em KBr. Faixa de varredura: 4000 a 400 cm⁻¹.

Os resultados de espectroscopia Raman dos complexos precursores e *cis*-Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂](PF6)₂ livres e imobilizados, apresentados a seguir, são contribuições inéditas para a caracterização e reatividade fotoquímica destes nitrosilo complexos, visto que é possível detectar bandas não ativas no infravermelho, técnica comumente utilizada em outros trabalhos aqui referenciados.

As Figuras 6 e 7 mostram os espectros Raman do *cis*- $[Ru(NO)(NO_2)(bpy)_2](PF6)_2$ e do *cis*- $[RuCl_2(bpy)_2]$ livres, em destaque diferentes regiões do espectro.



Figura 6 - Espectro Raman do *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂](PF6)₂ livre (magenta) e do precursor *cis*-[RuCl₂(bpy)₂] (azul). Região de 100 a 1100 cm⁻¹



Figura 7 - Espectro Raman do *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂](PF6)₂ livre (magenta) e do precursor *cis*-[RuCl₂(bpy)₂] (azul). Região de 1100 a 1700 cm⁻¹

A Tabela 3 mostra os dados de espectroscopia Raman dos complexos *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂](PF6)₂ e do *cis*-[RuCl₂(bpy)₂] não imobilizados, cujas atribuições são baseadas na literatura. [MERKLE, A.C. e col., 2012 e WEIDEMANN, M. e col., 1998; NAKAMOTO, K. 1970; MURO-SMALL, M.L. e col., 2012; DA SILVA, C.D.S., 2010]

Tabela	3.	Dados	de	espectroscopia	Raman	de	<i>cis</i> –[RuCl ₂ (bpy) ₂]	е	cis
[Ru(NO))(NO	2)(bpy)2]	(PF ₆)	2 não imobilizado	S.				

Complexo	Número de Onda	Atribuições
	(cm ⁻¹)	
<i>cis</i> –[RuCl ₂ (bpy) ₂]	1595, 1546, 1476	vC = N(bpy)
	1315, 1262, 1168	vC = C(bpy)
	495	vRu – N(bpy)
	376, 320	vRu – Cl
<i>cis</i> -[Ru(NO)(X)(bpy) ₂](PF ₆) ₂	1605, 1571, 1501	vC = N(bpy)
$X = NO_2, OH_2$	1324, 1274, 1174	vC = C(bpy)
	584 (ombro em 550)	vRu – N(NO ⁺ , NO ₂ ⁻);

	$\delta Ru - N - O (NO^+,$
	NO_2)
483, 435	vRu – N(bpy)
376	$vRu - O(OH_2)$

No espectro do *cis*-[RuCl₂(bpy)₂] (Figura 6) observam-se as bandas em 376 e 320 cm⁻¹ que tratam-se, com base na literatura, de estiramento das ligações Ru – Cl (v(Ru-Cl)). [MERKLE, A.C. e col., 2012; WEIDEMANN, M. e col., 1998]

No espectro do complexo contendo os ligantes nitro e nitrosil (NO₂⁻ e NO⁺), na mesma Figura 6, atribui-se que a banda em 376 cm⁻¹ [WEIDEMANN, M. e col., 1998] é característica de estiramento Ru – O, indicativo da presença do fragmento [Ru – OH₂], devido à possibilidade de substituição do ligante nitro (NO₂⁻) pelo ligante aqua (OH₂) durante a síntese, proposta que está condizente com os dados de infravermelho (Vide no item 5.1.1) e os dados de voltametria de pulso diferencial do complexo, que será mostrado posteriormente.

As bandas em 435 e 483 cm⁻¹ no espectro do *cis*- [Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂]²⁺, estão associadas ao estiramento da ligação entre rutênio e o nitrogênio do ligante 2,2bipiridina v(Ru – N), enquanto que no espectro do precursor aparece apenas uma banda em região semelhante (495 cm⁻¹), que faz-se a mesma atribuição. O número diferenciado de bandas associadas ao v(Ru – N) (bpy) deve-se a simetria do complexo molecular *cis*-[RuCl₂(byp)₂] que difere do íon complexo *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂]²⁺, de modo que os estiramentos Ru – N(bpy) são equivalentes no *cis*- [RuCl₂(byp)₂], pois há um plano de simetria, de modo a aparecer apenas uma banda larga, enquanto que no *cis*- [Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂]²⁺ estes estiramentos não são equivalentes, em virtude, dos coligantes serem diferentes, não existindo plano de simetria, bem como as duas bandas podem estar associadas a nitrosilo complexos distintos presente na mistura [Ru(NO)(X)(bpy)₂]ⁿ⁺ (X= NO₂, OH₂). [NAKAMOTO, K. 1970]

Ainda avaliando as bandas existentes no espectro do *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂]²⁺, observa-se uma banda larga assimétrica com máximo em 584 cm⁻¹ (com ombro em 550 cm⁻¹), a qual não é observada no espectro do precursor, podendo ser atribuída ao vRu – N(NO⁺) e δ Ru–N–O (Ru - NO⁺) com contribuição da deformação angular Ru – N – O(NO₂⁻) e estiramento Ru – NO₂⁻ (vRu-NO₂), estando em concordância com o relatado por Weidemann, M. e col., 1998, que descreve que o estiramento Ru–NO (vRu-NO) é característico da região de 580 a 618 cm⁻¹ e a deformação angular Ru – N – O (δ R–N–O) na região 556 a 585 cm⁻¹. Há também relatos de que complexos do tipo [Ru(TPA)(X)(NO)] (TPA= tris-(2-metilpiridil)amina e X = NO₂⁻, ONO⁻,H₂O, etc.) geralmente apresentam bandas de deformação em maior energia que a banda de estiramento. [MERKLE, A.C. e col., 2012]

As bandas em 741, 769, 819 cm⁻¹, por analogia ao espectro de infravermelho do mesmo composto, pode-se atribuir ao estiramento associado às ligações P-F no íon PF_6^- presente como contra-íon do cátion complexo.

Muro-Small, M.L. e col. (2012) relatam que os sinais entre 1100 a 1700 cm⁻¹ no espectro do composto $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ tratam-se de movimentos vibracionais centrados no ligante 2,2'-bipiridina (bpy). Com base nesses dados faz-se analogia para os complexos *cis*-[RuCl₂(byp)₂] e *cis*- [Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂]²⁺ os quais contém o mesmo ligante coordenado.

Na Figura 7 são observados 6 sinais na região (1100 a 1700 cm⁻¹) para o complexo precursor *cis*-[RuCl₂(byp)₂] e o nitrosilo complexo contendo X-Y=bpy, assim como descrito na literatura, que por analogia associamos à bandas características de estiramento e deformação associadas ao ligante 2,2-bipiridina (bpy); os sinais que aparecem na região de 1595 cm⁻¹ e 1476 cm⁻¹ são característicos de estiramento C = N; e os sinais entre 1315 cm⁻¹ a 1168 cm⁻¹ são atribuídos a estiramento C = C. [DA SILVA, C.D.S., 2010]

No complexo *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂]²⁺ todos os sinais na região de 1100 a 1700 cm⁻¹ apresentam deslocamento para região de maior número de onda, tomando como referência os sinais do precursor *cis*-[RuCl₂(byp)₂], ou seja, região de maior energia, indicativo de que estas ligações (C = N e C = C) estão mais fortes neste complexo, quando comparado com a situação em que os coligantes são íons cloreto, isso se deve a influência dos coligantes (NO₂⁻ e NO⁺) que são aceptores-π de densidade eletrônica, assim como o ligante bpy, desse modo a densidade eletrônica retrodoada do centro metálico (Ru²⁺) para a bpy é menor devido a presença de ligantes também aceptores- π, quando comparado a situação em que há a presença dos íons cloretos, em que os mesmo não são aceptotes- π. Quanto menor a densidade eletrônica retrodoada para os orbitais de simetria π do ligante byp, menos essa densidade eletrônica contribuirá para enfraquecer as ligações que constituem o ligante (C = N e C = C), visto que elétrons em orbitais π* contribui para enfraquecer a ligação química, desse modo, as bandas associadas ao estiramento das ligações do ligante bpy são esperadas em região de maior energia.

A espectroscopia Raman para os complexos imobilizados mostrou-se satisfatória para a caracterização dos mesmos, pois foi possível observar um número maior de bandas associadas aos complexos, visto que as bandas associadas à matriz de sílica apresentam-se em intensidade baixa, de modo a não encobrir as do referido complexo. Como observado nas Figuras 8 e 9 que mostram os espectros Raman do complexo *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂](PF6)₂ livre e imobilizado em matriz de sílica com destaque para diferentes regiões, com as atribuições mostradas na Tabela 4.

Complexo	Número de Onda (cm ⁻¹)	Atribuições
<i>cis</i> -[Ru(NO)(X)(bpy) ₂](PF ₆) ₂	1595, 1546, 1476	vC = N(bpy)
X= NO _{2,} OH ₂ (não imobilizado)	1315, 1262, 1168	vC = C(bpy)
	495	vRu – N(bpy)
	390	$vRu - O(OH_2)$
<i>cis</i> -[Ru(NO)(X)(bpy) ₂](PF ₆) ₂	1605, 1571, 1501	vC = N(bpy)
X= NO _{2,} OH ₂ (imobilizado)	1324, 1274, 1174	vC = C(bpy)
	1430	δ -CH ₂ -
	979	vSi – OH
	490	vSi – O – Si
	390	$vRu - O(OH_2)$

Tabela 4. Dados de espectroscopia Raman do *cis*- $[Ru(NO)(NO_2)(bpy)_2](PF_6)_2$ não imobilizado (livre) e imobilizado.



Figura 8 – Espectro Raman do *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂](PF6)₂ imobilizado via método hidrolítico (TEOS marca Acros) (vermelho) e o complexo livre (azul). Região de 1100 a 1700 cm⁻¹



Figura 9 - Espectro Raman do *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂](PF6)₂ imobilizado via método hidrolítico (TEOS marca Acros) (vermelho) e o complexo livre (azul). Região de 100 a 1100 cm⁻¹

Na Figura 8, percebe-se que na região de 1100 a 1700 cm⁻¹ em ambos os espectros preserva-se as bandas características do ligante 2,2-bipiridina, sem que aja variação nas áreas relativa desses sinais. Nesta mesma região em analise, notase que apenas no espectro do composto imobilizado (encapsulado) há uma banda em 1430 cm⁻¹ de baixa intensidade, que se pode associar a matriz, visto que a mesma não aparece no espectro do complexo livre. Porém esta banda não é relatada na literatura como característica de estiramentos envolvendo o grupo (SiO₂)_n usando a técnica de Raman [NASSAR, E. J. e col. 2002; TREMILIOSI, G.C., 2009], mas há relato no trabalho de TREMILIOSI, G.C., 2009 da ocorrência de uma banda por volta de 1450 cm⁻¹ no espectro Raman quando o material polimerizado encontra-se na forma pulverizada e seca (xerogel) atribuída a deformação angular do grupo (-CH₂-), que por analogia pode-se atribuir igualmente a banda em 1430 cm⁻ ¹, indicativo de que há agrupamentos alquil na superfície da matriz, o que sinaliza que as condições de preparação do xerogel, não proporcionou que todos os grupos (Si – OCH₂CH₃) do organosilano fossem hidrolisados, ou ainda é possível que os grupos (-CH₂-) estejam presentes em compostos que constituem as impurezas do organosilano da marca Acros (5% impureza).

Protti, S. e col., 2011 mencionam que geralmente a região de 400 a 900 cm⁻¹ no espectro Raman é característica da matriz de sílica, mas nesta mesma região observa-se a existência de bandas coincidentes no espectro do complexo imobilizado (espectro em vermelho) e do complexo livre (espectro em azul) (Figura 9), diferenciando-se que algumas bandas para o complexo imobilizado apresentam-se em maior intensidade, provavelmente devido a contribuição de bandas associadas à matriz de sílica que se apresentam em mesma região do complexo livre de modo a elevar a intensidade desses sinais ou mesmo encobrir as bandas do complexo. Como exemplo tem-se a banda na região de 490 cm⁻¹ que é característica de estiramento Si – O – Si [TREMILIOSI, G.C., 2009 e PROTTI, S. e col., 2011], mas nesta mesma região relata-se a presença de banda característica de estiramento Ru – N(bpy), banda presente no espectro do complexo livre, porém de baixa intensidade quando comparado à mesma banda observada no complexo imobilizado, o que ratifica a proposta da influência da banda associada à matriz.

A banda em 390 cm⁻¹ presente nos espectros do complexo livre e imobilizado (Figura 9) está associada ao estiramento Ru – O(OH₂). No espectro do complexo imobilizado a referida apresenta-se muito intensa, indicativo da substituição do

ligante nitro por água durante o processo de imobilização, o que contribui para aumentar a intensidade do sinal. A substituição do ligante nitro por água é evidenciado via voltametria de pulso diferencial. (Vide discussão no ítem 5.1.3)

A banda em 979 cm⁻¹ (Figura 9) situa-se em região característica de estiramento Si – OH (grupo silanol), como descrito por LOPES, L.M.F. e col. (2009).

A Figura 10 e Figura 11 mostram os espectros Raman do *cis*- $[Ru(NO)(NO_2)(phen)_2](PF_6)_2$ e o precursor *cis*- $[RuCl_2(phen)_2]$ livres, em destaque distintas regiões do espectro, cujas atribuições encontram-se na Tabela 5.

Complexo	Número de Onda	Atribuições			
	(cm ⁻¹)				
<i>cis</i> –[RuCl₂(phen)₂]	100 a 1600	vC = N(bpy) e vC = C(bpy)			
	497, 440	vRu – N(phen)			
	334, 309	vRu – Cl			
cis-[Ru(NO)(NO ₂)(phen) ₂](PF ₆) ₂	100 a 1600	vC = N(bpy) e vC = C(bpy)			
	848, 793	$vP-F(PF_6)$			
	599	vRu – N(NO ⁺ , NO ₂ ⁻); δRu – N – O (NO ⁺ , NO ₂ ⁻)			
	412, 435, 491, 518	vRu – N(phen)			

Tabela 5. Dados de espectroscopia Raman do *cis*-[RuCl₂(phen)₂] *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(phen)₂](PF₆)₂ não imobilizados (livre).



Figura 10 – Espectro Raman do *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(phen)₂](PF₆)₂ livre (roxo) e do precursor *cis*-[RuCl₂(phen)₂] livre (azul). Região de 100 a 1000 cm⁻¹



Figura 11 – Espectro Raman do *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(phen)₂](PF₆)₂ livre (roxo) e do precursor cis- [RuCl₂(phen)₂] livre (azul). Região de 1000 a 1800 cm⁻¹

O trabalho desenvolvido por ZAWADA, K. e col. (2000) apresenta o espectro Raman do ligante livre 1,10-fenantrolina monohidratado no qual há cerca de 31 sinais na região de 100 a 1600 cm⁻¹ associados a modos vibracionais. No mesmo artigo encontram-se dados de Raman para um complexo de cobre(II) com 1,10fenantrolina coordenada, observando-se que a quantidade de sinais na região de 100 a 1600 cm⁻¹ é menor, quando comparado ao ligante livre, atribuindo-se que a coordenação deste ligante proporciona menor número de modos vibracionais ativos. Por analogia fez-se a mesma comparação com os dados deste trabalho.

Nas Figuras 10 e 11 observam-se nos espectros Raman do complexo $[RuCl_2(phen)_2]$ e do complexo *cis*- $[Ru(NO)(NO_2)(phen)_2](PF_6)_2$ cerca de 17 sinais, na região de 100 a 1600 cm⁻¹ que são coincidentes nos dois espectros, o que nos faz atribui-los a modos vibracionais centrados no ligante 1,10-fenantrolina.

As bandas em 309 e 334 cm⁻¹ que aparecem no espectro do precursor são características de estiramento das ligações Ru – Cl; as bandas em 440 e 497 são características de estiramento Ru – N, em que o nitrogênio é o átomo doador do ligante 1,10-fenantrolina. [WEIDEMANN, M. e col., 1998]

No espectro do complexo *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(phen)₂](PF₆)₂ aparecem 2 bandas e 2 ombros (412 cm⁻¹ (ombro); 435 cm⁻¹ (banda); 491 cm⁻¹ (banda); 518 cm⁻¹ (ombro)) que atribui-se ao estiramento Ru – N (phen). Analisando a simetria da estrutura desse complexo propõe-se que as quatro ligações Ru – N (phen) geram modos vibracionais energeticamente diferentes. Enquanto que a banda larga em 599 cm⁻¹ atribui-se a estiramento e deformação Ru – N(NO⁺) com contribuição de estiramento Ru – N(NO₂⁻).

As bandas em 783 e 848 cm⁻¹ evidente no espectro do *cis*- $[Ru(NO)(NO_2)(phen)_2](PF_6)_2$, por analogia ao espectro de infravermelho do referido composto, atribui-se ao estiramento das ligações P-F no íon PF₆⁻ presente como contra-íon do cátion complexo, o que está coerente com o que foi observado no omplexo *cis*- $[Ru(NO)(NO_2)(byp)_2]^{2+}(PF_6)_2$, enquanto que, nos espectros dos precursores destes compostos não há alguma banda nesta região como esperado.

As Figuras 12 e 13 mostram os espectros Raman do *cis*- $[Ru(NO)(NO_2)(phen)_2](PF_6)_2$ imobilizado e não imobilizado (livre) em sílica, com diferentes regiões do espectro em destaque.



Figura 12 – Espectro Raman do *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(phen)₂](PF₆)₂ livre (azul) e do *cis*-Ru(NO)(NO₂)(phen)₂](PF₆)₂ encapsulado via método. hidrolítico (TEOS) (vermelho). Região de 100 a 1000 cm⁻¹



Figura 13 – Espectro Raman do *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(phen)₂](PF₆)₂ livre (azul) e do *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(phen)₂](PF₆)₂ encapsulado via método hidrolítico (TEOS) (vermelho). Região de 1000 a 2000 cm⁻¹

Os espectros do *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(phen)₂](PF₆)₂ livre e do mesmo imobilizado são semelhantes, praticamente todos os sinais são coincidentes, indicativo de que o processo de encapsulamento não ocasionou significativos deslocamentos dos sinais em decorrência da interação da matriz com o referido complexo, como também sugeri que não houve alteração significativa na estrutura química do complexo. No espectro do complexo encapsulado o sinal em 465 cm⁻¹ é atribuído à deformação angular (Si – O – Si) [NASSAR, E.J. e col., 2002 e TREMILIOSI, G.C., 2009] e o sinal em 1377 cm⁻¹ que não é observado no espectro do complexo livre pode ser característico da matriz.

As bandas na região do infravermelho que são características da sílica (SiO₂), estiramentos Si-O-Si (~785 cm⁻¹) e Si-OH (~940 cm⁻¹), grupos decorrentes de reações de hidrolíse e condensação sucessivas para a formação do polímero, são observadas no espectro Raman sendo coincidentes com as bandas do complexo livre. [NASSAR, E.J. e col., 2002]

5.1.2. Espectroscopia Eletrônica dos nitrosilos complexos imobilizados

Ultravioleta – Visível com reflectância

Registrou-se os espectros na região do ultravioleta-visivel (Figuras 14 a 18) da sílica na ausência e na presença dos complexos com o intuito de caracterizar a matriz na qual se imobilizou os complexos, e a fim de confirmar a presença inalterada dos mesmos na matriz.

A Figura 14 mostra em verde o espectro de absorção da matriz de sílica, obtida pela polimerização em meio ácido do TEOS 95% de pureza (Acros) e o espectro em azul trata-se da mesma matriz obtida a partir do TEOS 99% (Fluka), ambos na ausência dos complexos. Nota-se comparativamente que os espectros são distintos, provavelmente, em decorrência da quantidade elevada de impurezas presentes no TEOS Acros.

Na polimerização usando o alcoxisilano (TEOS) da marca Acros, cuja pureza é de 95% observa-se que o espectro da matriz obtida apresenta bandas de absorção na região de 258 nm, 275 nm e 336 nm, enquanto que na polimerização usando o

alcoxisilano da marca Fluka, cuja pureza é superior, cerca de 99% (Figura 14), constata-se apenas uma banda pouco intensa por volta de 268 nm. A diferença no perfil dos espectros é indicativo de que as impurezas do reagente, não informadas pelo fabricante, estão interferindo no perfil do espectro do branco.

A presença de impurezas não se mostrou prejudicial para a caracterização dos materiais obtidos com os complexos, por exemplo, os espectros dos complexos imobilizados são semelhantes ao do complexo não imobilizado e as bandas associadas ao mesmo apresentaram-se muito intensas, assim como, nas analíses dos espectros de absorção a intensidade das bandas associadas aos complexos são elevadas de modo a encobrir as bandas da matriz. A presença das impurezas mostrou-se promover alterações na reatividade eletroquímica dos compostos que será discutida oportunamente.



Figura 14 - Espectro na região do ultravioleta-vísivel para o branco (matriz de sílica) usando TEOS 99,9% (Fluka) e TEOS 95% (Acros)

Os complexos imobilizados em matriz de sílica obtida pela polimerização do TEOS 99% foram caracterizados via espectroscopia na região do ultravioleta-visível, em fase sólida, usando acessório de reflectância. Os espectros da Figura 15 e

Figura 16 mostram as bandas de absorção dos complexos imobilizados *cis*- $[Ru(NO)(NO_2)(bpy)_2](PF_6)_2$ e *cis*- $[Ru(NO)(NO_2)(phen)_2](PF_6)_2$, respectivamente.



Figura 15 - Espectro na região do ultravioleta-vísivel para o *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂]²⁺ imobilizado via método hidrolítico (TEOS Fluka).



Figura 16 - Espectro na região do ultravioleta-vísivel para o *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(phen)₂]²⁺ imobilizado via método hidrolítico (TEOS Fluka).

De modo a obter com maior precisão o valor máximo de absorção das bandas, fez-se um tratamento matemático de deconvolução das mesmas, como mostrado nas Figuras 17 e 18.



Figura 17 - Espectro na região do ultravioleta-vísivel para o *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂]²⁺ imobilizado via método hidrolítico (TEOS Fluka). Após deconvolução.



Figura 18 - Espectro na região do ultravioleta-vísivel para o *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(phen)₂]²⁺ imobilizado via método hidrolítico (TEOS Fluka). Após deconvolução.

As atribuições para as bandas de absorção (Tabela 6) dos complexos imobilizados obtidos em fase sólida foram propostas por analogia aos estudos já desenvolvidos para os mesmos (não-imobilizados) em solução aquosa de HCI/KCI 0,1 mol/L, [DE SÁ, D.S., 2010].

Tabela 6. Dados de espectroscopia na região do ultravioleta-vísivel dos complexos imobilizados.

Composto	λ (nm)	Atribuição
cis-[Ru(NO)(NO ₂)(phen) ₂](PF ₆) ₂	203	IL π→π*
	271	IL π→π*
	340	TCML
		$d\pi(RuII) \rightarrow \pi^*(NO, NO_2, phen)$
	432	TCML
		dπ-Ru(II) →π*(NO₂ ⁻ , phen)
<i>cis-</i> [Ru(NO)(X)(bpy) ₂](PF ₆) ₂	210	IL π→π*
$(X = NO_2, OH_2)$	281	IL π→π*
	335	TCML
		dπ(RuII)→π*(NO, NO₂ ⁻ , bpy)
	484	TCML
		dπ-Ru(II) →π*(NO₂⁻, bpy)

Nos estudos em solução as bandas na região do ultravioleta, entre 200 e 300 nm, são atribuidas aos ligantes (X-Y = bpy ou phen), visto que bandas nesta região são observadas para os espectros dos ligantes não coordenados (livres). Quando coordenados, estas bandas são influenciadas pelos demais coligantes. Para os complexos imobilizados, em fase sólida, bandas nesta mesma região estão presentes, sendo atribuídas do mesmo modo que os estudos em solução. [DE SÁ, D. S., 2010]

Para esses complexos contendo o ligante nitro (NO₂⁻) e nitrosil (NO⁺), em solução, bandas na região do visível (acima de 400 nm) são dependentes do pH em que se faz o experimento, por exemplo, nas condições de solução (pH 1,0) não se observa alguma banda, pois a transição eletrônica associada apresenta baixa absortividade molar, já nas condições de solução (pH =7,0) é possível observa uma banda larga por volta de 400 nm (phen) e acima de 400 nm (bpy) atribuída a uma transição d π -Ru(II) $\rightarrow \pi^*(NO_2^-, X)$, X= phen, bpy .

Para os mesmos complexos quando imobilizados é possível observar uma banda pouco destacada, na região referida. Como o material obtido trata-se dos complexos imobilizados, as condições de obtenção do espectro propiciaram que a banda associada à transferência de carga metal – ligante (NO₂⁻) fosse observada.

5.1.3. Voltametria de pulso diferencial dos nitrosilos complexos

Registrou-se os voltamogramas de pulso diferencial dos complexos *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(X-Y)₂](PF₆)₂ em solução aquosa ácida, para efeito de caracterização comparativa com dados já relatados por DE SÁ, D. S., 2010; RONCAROLI e col., 2007 e SAUAIA, M.G. e col., 2003. Semelhante foi realizado para os mesmos complexos imobilizados a fim de ratificar a presença destes na matriz de sílica, e para o branco (sílica sem complexo) a fim de identificar a ocorrência de processos redox na faixa de potencial de trabalho.

Na Tabela 4 estão colocados os potenciais redox para os processos observados e as Figuras 19 e 20 mostram os voltamogramas de pulso dos

complexos cis-[Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂](PF₆)₂ e cis-[Ru(NO)(NO₂)(phen)₂](PF₆)₂, respectivamente, em solução aquosa HCl/KCl 0,1mol/L.

Tabela 7. Dados de potenciais de redução (V) envolvendo o grupo NO coordenado nos complexos *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(X-Y)₂]²⁺ versus Ag/AgCl, em solução aquosa ácida (pH= 1).

X-Y	E cat. (NO ^{+/0})	E cat. (NO ^{+/0})	E cat. (NO ^{0/-})	E cat. (NO ⁻ /NH ₃)
bpy	+ 238	+ 90	- 390	-
phen	+ 230	-	- 360	- 830



Figura 19 - Voltamograma de pulso do *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂](PF₆)₂ 5,64 x 10⁻⁴ mol.L⁻¹, em solução aquosa ácida de HCl/KCl 0,1mol L⁻¹, v = 100 mV s⁻¹. Varredura catódica e anódica.

Os voltamogramas de pulso do *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂](PF₆)₂ mostrados na Figura 19, foram obtidos para a varredura na faixa de 1,0 mV a -0,8 mV, em que observou-se 3 sinais catódicos, e os anódicos correspondentes.

Baseando-se em estudos já realizados com os mesmos complexos em solução aquosa ácida [DE SÁ, D. S., 2010] atribuem-se os sinais que aparecem nesta

região. O sinal catódico em +238 mV trata-se do processo de redução do ligante NO⁺ à NO⁰; o sinal em +90 mV é atribuído à redução NO⁺ à NO⁰ no complexo contendo o ligante aqua, ao invés do nitro [RONCAROLI e col., 2007 e SAUAIA, M.G. e col., 2003]; o sinal em -390 mV está associado à redução ligante NO⁰ à NO⁻.

A existência do sinal em +90 mV, atribuído anteriormente, deve-se a presença do nitrosilo complexo contendo o fragmento [Ru - OH₂] obtido durante a síntese, como já mencionado e de acordo com os dados de Raman e Infravermelho.

Nos estudos de DE SÁ, 2010, o sinal em +90 mV foi observado após aplicação de potencial (E_{apl} =+36 mV para 25%Q e 100%Q para o complexo com bpy e E_{apl} =+50 mV para 25%Q e 100%Q para o complexo com phen), o surgimento desse sinal é indicativo de que após redução NO⁺ à NO⁰ coordenados, NO⁰ é substituído por H₂O, como mostram as equações a seguir.

$$[Ru^{II}(NO^{+})(NO_{2})(X-Y)_{2}]^{2+} + e^{-} \rightarrow [Ru^{II}(NO^{0})(NO_{2})(X-Y)_{2}]^{+} E_{cat.} = +238 \text{ mV}$$

(Eq. 6)

$$[Ru^{II}(NO^{0})(NO_{2})(X-Y)_{2}]^{+} + H_{2}O \rightarrow [Ru^{II}(OH_{2})(NO_{2})(X-Y)_{2}]^{+} + NO^{0}$$
(Eq. 7)

 $[Ru^{II}(OH_2)(NO_2)(X-Y)_2]^{+} + H^{+} \rightarrow [Ru^{II}(OH_2)(NO^{+})(X-Y)_2]^{3+} + OH^{-}$ (Eq. 8)

$$[Ru^{II}(OH_2)(NO^+)(X-Y)_2]^{3+} + e^- \rightarrow [Ru^{II}(OH_2)(NO^0)(X-Y)_2]^{2+} E_{cat.} = +90 \text{ mV}$$
 (Eq. 9)

A presença deste sinal (+90 mV) antes mesmo da aplicação de potencial é indicativo de que na síntese obtiveram-se dois nitrosilo complexos, em que um contém o ligante aqua e o outro contém o ligante nitro.

A obtenção dos dois complexos é possível, pois para a síntese dos referidos, ocorre a aquação dos cloretos do complexo percursor *cis*-[RuCl₂(X-Y)₂], seguido da substituição dos mesmos por nitrito formando *cis*-[Ru(NO₂)₂(X-Y)₂], mas provavelmente nesta etapa obteve-se *cis*-[Ru(NO₂)₂(X-Y)₂] e *cis*-[Ru(NO₂)(OH₂)(X-Y)₂], de modo que ao acidular o meio obteve-se *cis*-[Ru(NO⁺)(NO₂)(X-Y)₂] e *cis*-[Ru(NO⁺)(OH₂)(X-Y)₂], respectivamente.

Quanto ao sinal em -390 mV nos experimentos realizados neste trabalho apresenta-se como sinal largo propondo-se que isto se deve à contribuição de dois processos de redução NO⁰ à NO⁻, envolvendo o complexo com o ligante nitro e o complexo com ligante aqua, que se apresentam na mesma região (vide Equações 10 e 11). Este perfil de sinal não foi observado nos estudos feitos por de Sá, 2010,

$$[Ru^{II}(OH_2)(NO^0)(X-Y)_2]^{2+} + e^- \rightarrow [Ru^{II}(OH_2)(NO^-)(X-Y)_2]^{+}$$
(Eq. 10)
$$[Ru^{II}(NO_2)(NO^0)(X-Y)_2]^{+} + e^- \rightarrow [Ru^{II}(NO_2)(NO^-)(X-Y)_2]$$
(Eq. 11)

O sinal referente à redução de NO⁻ a NH₃ coordenados para o complexo contendo X-Y= bpy não foi evidenciado neste voltamograma, pois o referido sinal ocorre em potencial mais negativo, e neste experimento fez-se a varredura de potencial na mesma condição em que se observam sinais para o referido complexo imobilizado (1,0 mV a -0,8 mV).

O voltamograma de pulso do *cis*- $[Ru(NO)(NO_2)(phen)_2](PF_6)_2$ mostrado na Figura 20, foi obtido para a varredura na faixa de -1,0 mV a 1,0 mV, em que observou-se 3 sinais catódicos, e os anódicos correspondentes.



Figura 20 - Voltamograma de pulso do *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(phen)₂](PF₆)₂ 5,31 x 10⁻⁴ mol.L⁻¹, em solução aquosa ácida de HCl/KCl 0,1mol L⁻¹, v = 100 mV s⁻¹. Varredura catódica e anódica.

As atribuições dos sinais observados para o *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(phen)₂](PF₆)₂ foram propostos em analogia ao complexo *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂](PF₆)₂ (Tabela 7), com algumas diferenças, a exemplo de que no complexo com phen não foi observado sinal de intensidade significativa por volta de +90 mV, o que está em concordância com os estudos de DE SÁ, 2010, sugerindo que para a síntese daquele complexo obteve-se apenas um composto. O sinal em -830 mV apresenta-se em destaque visto que a faixa de varredura contempla o potencial em que ocorre a redução NO⁻ à NH₃ coordenados, como mostrado na Equação 12.

 $[Ru^{II}(NO^{-})(NO_{2})(X-Y)_{2}]^{2+} + 4e^{-} + 5H^{+} \rightarrow [Ru^{II}(NH_{3})(NO_{2})(X-Y)_{2}] + H_{2}O$ (Eq. 12)

Os compostos *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(phen)₂](PF₆)₂ e *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂](PF₆)₂ foram imobilizados em matriz de sílica através do método hidrolítico (processo sol-gel). A partir dos materiais obtidos estudaram-se os processos redox destes, misturando-os ao carbono grafite, e usando a mistura como eletrodo modificado. A princípio a imobilização foi realizada utilizando o organosilano – TEOS (Acros), cuja pureza é de 95%, mas os estudos voltamétricos mostraram-se inconsistentes com os estudos dos complexos não imobilizados), em solução aquosa ácida. Desse modo, posteriormente procedeu-se a imobilização com TEOS (Fluka), cuja pureza é de 99%.

As Figuras 21 e 22 mostram os voltamogramas de pulso dos complexos imobilizados com TEOS 95%.



Figura 21 - Voltamograma de pulso do *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂](PF₆)₂ imobilizado em sílica (0,025 mmol/g) e misturado com pasta de carbono, usando como eletrólito de suporte, solução aquosa ácida de HCl/KCl 0,1mol L⁻¹, v = 100 mV s⁻¹. Varredura catódico.



Figura 22 - Voltamograma de pulso do *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(phen)₂](PF₆)₂ imobilizado em sílica (0,038 mmol/g) misturado em pasta de carbono, usando como eletrólito de suporte, solução aquosa ácida de HCl/KCl 0,1mol L⁻¹, v = 100 mV s⁻¹. Varredura catódico.

O perfil do voltamograma do *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂](PF₆)₂ imobilizado assemelha-se ao perfil do voltamograma do complexo livre, exceto pelos valores de potencial no qual ocorre as reduções e pelo aparecimento do sinal em + 333 mV.

O deslocamento dos sinais anódicos para -494 mV, -112 mV, +12 mV está condizente como o esperado, visto que o complexo encontra-se imobilizado numa rede tridimensional de SiO₂, de modo que há interação entre a matriz e o complexo, a exemplo, da interação da matriz com o ligante NO⁺ a qual pode propiciar maior densidade eletrônica ao redor do grupo NO, de modo a dificultar que o mesmo seja reduzido, assim os potenciais associados aos processos de redução envolvendo este grupo deslocam-se para potencial mais negativos.

Quanto ao processo de redução que ocorre em +333 mV este corresponde à redução envolvendo o centro metálico (Ru^{III}- Ru^{II}) no fragmento [Ru^{III}(NH₃)(NO₂)]ⁿ⁺ ou [Ru^{III}(NH₃)(OH₂)]ⁿ⁺ [DE SÁ, D.S., 2010 e KEENE, F.R. e col., 1980]. Nas medidas voltamétricas realizadas nos estudos de DE SÁ, D.S., 2010, não se observava o referido sinal durante a varredura catódica, mas o sinal correspondente ao processo anódico era observado quando se iniciava a varredura em potencial mais negativo, ou seja, potencial suficiente para promover à redução do NO⁻ à NH₃ coordenados.

Com o complexo contendo o ligante amim e na ausência do nitrosilo é possível observar o processo redox do centro metálico em meio aquoso ácido, pois este é observado em região menos positiva (abaixo de 1,0 V), diferentemente do caso em que se tem o ligante NO⁺ coordenado, neste o potencial associado é superior a +2,0 V, isso por que o ligante nitrosil é um π -receptor forte propiciando que a densidade eletrônica sobre o centro metálico seja menor e portanto mais fácil de ser reduzido, requerendo um potencial mais positivo, ou menos negativo. [Callahan, R.W. e col., 1977]

O perfil do voltamograma de pulso do *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(phen)₂](PF₆)₂ apresenta sinais referentes a processos de redução que não aparecem no voltamograma do complexo livre. Por exemplo, o sinal em +110 mV refere-se, como já discutido anteriormente, a redução NO⁺ à NO⁰ no complexo *cis*-[Ru(NO⁺)(OH₂)(phen)₂](PF₆)₂, o que está condizente visto que no processo de imobilização do complexo *cis*-[Ru(NO⁺)(NO₂)(phen)₂](PF₆)₂, o mesmo é feito por catalise com solução aquosa ácida, sendo possível a troca do ligante nitro (NO₂⁻) pelo ligante aqua (OH₂) (Equação 13); bem como, sabe-se que há impurezas no organosilano que podem estar atuando como agente redutor e promovendo a

redução do NO^{+/0} seguido da substituição de NO⁰ por H₂O (Equações 6 e 7), e na condição em que se tem um ligante π-doador, como a H₂O, o ligante nitro coordenado torna-se mais sucetivel de ser protonado via reação ácido-base de Lewis sendo convertido a NO⁺ (Equação 14), quando comparado a situação em que se tem um ligante π-receptor como o NO⁺.

 $[Ru^{II}(NO^{+})(NO_{2})(X-Y)_{2}]^{2+} + H_{2}O \rightleftharpoons [Ru^{II}(NO^{+})(OH_{2})(X-Y)_{2}]^{2+} + NO_{2}^{-}$ (Eq. 13) $[Ru^{II}(NO_{2}^{-})(OH_{2})(X-Y)_{2}]^{2+} + H^{+} \rightleftharpoons [Ru^{II}(NO_{2}H)(OH_{2})(X-Y)_{2}]^{2+} \rightleftharpoons [Ru^{II}(NO^{+})(OH_{2})(X-Y)_{2}]^{2+}$ (Eq. 14)

A redução NO⁺ à NO⁰ no fragmento [Ru(NO⁺)(OH₂)] ocorre em potencial mais negativo quando comparado a mesma redução no fragmento [Ru(NO⁺)(NO₂)], ou seja, a referida redução é mais difícil de ocorrer, visto que o ligante aqua é π -doador de densidade eletrônica, enquanto que o ligante nitro é π -receptor, assim a nuvem eletrônica em torno do NO⁺ no complexo que contém água coordenada é maior que no complexo de partida (contendo nitro), o que torna NO⁺ menos susceptível a aceitar elétrons e, portanto, a ser reduzido no *cis*-[Ru(NO⁺)(OH₂)(X-Y)₂](PF₆)₂.

O sinal em +230 mV refere-se a redução do NO^{0/-} no complexo, e os sinais em +560 e +700 mV referem-se à redução envolvendo o centro metálico (Ru^{III}- Ru^{II}) no fragmento [Ru^{III}(NH₃)(OH₂)]ⁿ⁺ e [Ru^{III}(NH₃)(NO₂)]ⁿ⁺, respectivamente. Atribui-se assim por que, como já mencionado, quando se tem água como ligante (π -doador), o mesmo contribui para aumentar a densidade eletrônica sobre o centro metálico, enquanto que quando se tem o ligante nitro (π -receptor), o mesmo contribui para diminuir a densidade eletrônica sobre o centro metálico. Quanto maior a densidade eletrônica sobre o centro metálico potencial necessário para tal, ratificando as atribuições propostas.

A fim de explicar o fato de que na primeira varredura catódica foi possível observar o sinal referente à redução Ru^{III}- Ru^{II} propõe-se que há um agente redutor nas impurezas do alcoxisilano (TEOS 95%), cujo potencial é suficiente para promove a redução do NO⁺ até NH₃ durante a reação de polimerização (imobilização). Como não foi possível uma análise dos contaminantes, posteriormente fizeram-se estudos de imobilização com organosilano de pureza elevada.

A fim de investigar a existência de processos redox envolvendo a matriz, fez-se uma varredura catódica do branco da matriz obtida pela polimerização do alcoxilano TEOS 95% e 99%, como mostrado na Figura 23.





O voltamograma de pulso da matriz de sílica (TEOS 99%) apresenta um sinal por volta de +486 mV, associado ao processo redox centrado na matriz. Na Figura 23 mostra-se apenas a varredura catódica em que o sinal catódico da matriz usando TEOS 99% mostra-se em baixa intensidade quando comparado ao sinal redox associado à matriz obtida pela polimerização do TEOS 95%, além disso, este apresenta sinal em -144 mV que pode ser associado as impurezas. Desse modo usou-se nos estudos eletroquímicos o organosilano TEOS 99% para imobilizar os complexos a fim de minimizar a influência da matriz nos estudos de reatividade.

As Figuras 24 e 25 mostram comparativamente os voltamogramas dos complexos encapsulados, e da matriz de sílica (branco).



Figura 24 - Voltamograma de pulso diferencial da matriz de sílica TEOS 99% (Fluka) e do complexo *cis*- [Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂](PF₆)₂ imobilizado na mesma matriz via método hidrolítico.



Figura 25 - Voltamograma de pulso diferencial da matriz de sílica usando o organosilano TEOS 99% (Fluka) e do complexo *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(phen)₂](PF₆)₂ imobilizado na mesma matriz via método hidrolítico.

Na Figura 24 observa-se que a intensidade do sinal da matriz é muito baixa quando comparado aos sinais do complexo contendo o ligante bpy. O mesmo não ocorre com o complexo contendo phen (Figura 25), mas nota-se que o sinal da matriz não é observado no voltamograma dos complexos imobilizados na mesma matriz, de modo que propõe-se que a interação da matriz de sílica com os complexos tenha propiciado o deslocamento do sinal da sílica para potencial fora da região em estudo, assim tem-se que a referida matriz (TEOS 99%) não interfere nos estudos de caracterização e reatividade dos nitrosilo complexos.

Nas Figuras 24 e 25 observa-se também que o perfil do voltamograma dos complexos imobilizados apresenta-se diferente dos voltamogramas dos mesmos imobilizados usando TEOS 95% (Figura 21 e Figura 22) a exemplo, dos sinais em potencial mais positivo, associados ao centro metálico que estão ausentes nos voltamogramas da Figura 24 e Figura 25.

5.2. Reatividade dos nitrosilo complexos

5.2.1. Acompanhada por Espectroscopia Vibracional

A liberação de óxido nítrico através da irradiação com luz em compostos nitrosilo de rutênio(II) tem sido observada [TFOUNI, E. e col., 2003; SAUAIA e col., 2003; da Rocha, Z.N. e col., 2008] quando a luz usada transporta energia próxima a da banda de transição eletrônica que se atribui como TCML (banda de transferência de carga do metal para o ligante), pois essa energia é suficiente para que ocorra transferência de elétrons dos orbitais moleculares de simetria π , cuja energia e simetria é próxima dos orbitais atômicos do centro metálico, para orbitais moleculares do tipo π^* , cuja energia é próxima dos orbitais moleculares do grupo NO (com caráter de NO⁺), de modo a formar no estado excitado a espécie química com o fragmento [Ru^{III}–NO⁰]. A ligação Ru – N é mais fraca no fragmento [Ru^{III}–NO⁰] quando comparado ao fragmento [Ru^{III}–NO⁺], isso pode ocasionar a liberação de óxido nítrico, que pode ser constatada por analise espectroscópica. Por exemplo, através de uma medida indireta, em que se acompanha o decréscimo na intensidade do sinal de estiramento de N – O (NO⁺) no espectro vibracional, indicativo da

formação da espécie NO⁰. Uma vez formada a espécie no estado excitado contendo o fragmento [Ru^{III}–NO⁰], o ligante NO⁰ pode ser liberado na forma de oxido nítrico, visto que, como já mencionado a ligação química Ru – N é mais fraca no fragmento [Ru^{III}–NO⁰], pois o íon Ru^{III} tem menor número de elétrons de valência que o íon Ru^{II}, desse modo a densidade eletrônica a ser retrodoada é menor; bem como o ligante NO⁰ tem um elétron desemparelhado no orbital π^* , enquanto que o NO⁺ não tem elétrons nesses orbitais, assim a repulsão elétron-elétron eleva-se na situação em que se tem [Ru^{III}–NO⁰]; e esses fatores contribuem conjuntamente para desfavorecer a retrodoação, de modo que a ligação é mais fraca quando comparado a outra situação em que a retrodoação é mais efetiva.

Além da possibilidade de liberação de óxido nítrico após estimulo de luz, há também relato de formação de isômeros de ligação, em nitrosilo complexos envolvendo os ligantes NO^+ e/ou NO_2^- . [OOYAMA, D. e col., 1995; KOVALEVSKY, A. Y. e col., 2005; JOHSON, By D. A. e col., 1975; ZANGL, A. e col., 2009; GIGLMEIER, H. e col., 2009 e outros)

Avaliou-se a liberação de óxido nítrico e fotoisomerização em complexos do tipo cis-[Ru(NO)(NO₂)(X-Y)₂](PF₆)₂ em fase sólida, por estimulo fotoquímico usando luz branca (emissão na região do visível e ultravioleta) e LED (emissão em 365 nm), acompanhando alterações nos espectros vibracionais.

Infravermelho - Irradiação com Sistema de LED's e Luz Branca

As Figuras 26, 27, 28 e 29 mostram os espectros na região do infravermelho dos complexos *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂](PF₆)₂ *e cis*-[Ru(NO)(NO₂)(phen)₂](PF₆)₂ não imobilizados e disperso em brometo de potássio, registrados após sucessivas irradiações com luz branca. Nestes destacam-se apenas a região em que aparece o sinal do estiramento N–O(NO⁺) (Figura 26 e Figura 28) e a que aparecem os sinais de estiramento N–O(NO²) (Figura 27 e Figura 29), cujas as atribuições são relatadas na literatura. [DE SÁ, D.S. 2010; KOVALEVSKY, A. Y. e col., 2005 e NAGAO, H. e col., 1989]



Figura 26 - Espectro na região do infravermelho do *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂](PF₆)₂ em pastilha de KBr, a cada 10 min de irradiação com luz branca.



Figura 27– Espectro na região do infravermelho do cis-[Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂](PF₆)₂ em pastilha de KBr, a cada 10 min de irradiação com luz branca. Inserido: Região de 1050 a 900 cm⁻¹.



Figura 28 - Espectro na região do infravermelho do cis-[Ru(NO)(NO₂)(phen)₂](PF₆)₂ em pastilha de KBr, a cada 10 min de irradiação com luz branca.



Figura 29 - Espectro na região do infravermelho do *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(phen)₂](PF₆)₂ em pastilha de KBr, a cada 10 min de irradiação com luz branca. Inserido: região de 1100 a 900 cm⁻¹

Na Figura 26 e Figura 28 observam-se o decrescimento da banda em 1946 cm⁻¹ e aparecimento da banda em 1925 cm⁻¹, para o sistema com o ligante bpy; e o decrescimento da banda em 1944 cm⁻¹ e aparecimento da banda em 1928 cm⁻¹, para o sistema com phen, respectivamente. [KOVALEVSKY, A. Y. e col., 2005]

Os estiramentos em 1946 e 1944 cm-1 são atribuídos ao estiramento N– O(NO⁺) nos complexos contendo o ligante NO₂⁻ coordenado via átomo de nitrogênio (ligante nitro). Os sinais que surgem (1925 e 1928 cm⁻¹) após sucessivas irradiações podem ser atribuídos ao estiramento N–O(NO⁺) no composto isômero, em que o NO₂⁻ encontra-se coordenado via átomo de oxigênio (ligante nitrito = ONO⁻).

[OOYAMA, D. e col., 1995]

Kovalevsky e col., (2005) relatam a formação de isômeros induzida fotoquimicamente (radiação na faixa de 300 a 500 nm) para o *cis*- $[Ru(NO)(NO_2)(bpy)_2](PF_6)_2$, o que sustenta a proposta de que o estimulo fotoquímico usado promove a fotoisomerização nitro-nitrito; e como o comportamento foi semelhante para o complexo contendo 1,10-fenantrolina, propõe-se que o mesmo ocorre no complexo *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(phen)₂](PF₆)₂, como já estudado neste grupo de pesquisa. [DE SÁ. S.D., 2010]

O surgimento das bandas vN-O em número de onda mais baixo que a banda existente no complexo de partida sustenta a proposta da formação dos complexos contendo o fragmento [Ru^{II}–ONO⁻], visto que a capacidade π -receptora do ligante NO₂⁻ frente a Ru^{II} é alterada com a coordenação do mesmo via átomo de oxigênio quando comparado a coordenação via átomo de nitrogênio; a capacidade π -receptora no primeiro caso é menor, devido a existência de pares de elétrons não-ligantes sobre o átomo de oxigênio o que eleva a repulsão elétron-elétron, desse modo a densidade eletrônica retrodoada do centro metálico para o nitrito é menor, influenciando portanto, na densidade eletrônica retrodoada para os coligantes, a exemplo do NO⁺, que neste caso receberá densidade eletrônica maior quando comparado com a situação em que há o fragmento [Ru^{II}–NO₂⁻]; maior densidade retrodoada para os orbitais de simetria π do ligante NO⁺, contribui para enfraquecer a ligação química N-O, diminuindo o número de onda associado ao estiramento da referida ligação.
Ainda na Figura 26 e Figura 28, o surgimento menos pronunciado das bandas em 1885 cm⁻¹(bpy) e 1895 cm⁻¹, 1869 cm⁻¹ (phen) podem ser referentes ao estiramento N–O(NO⁺) em outras formas isoméricas, a exemplo, de isômeros contendo os ligantes nitrito e nitrosil (1885 cm⁻¹ – bpy e 1895 cm⁻¹ – phen), em que a configuração do nitrito pode ter diferentes disposições espaciais (denominada U ou Z); bem como isômero contendo os ligantes isonitrosil e nitrito (1869 cm⁻¹ – phen), visto que a faixa de número de onda que se associa ao estiramento N–O, com caráter de NO⁺, em complexos contendo o centro metálico com número de oxidação 2+ é de 1800 a 1950 cm⁻¹. [RONCAROLI e col, 2007; KOVALEVSKY, A.Y. e col., 2005]

O Esquema 4 mostra as estruturas dos estados meta-estável propostos no trabalho de KOVALEVSKY, A.Y. e col., 2005, para os isômeros nitro – nitrosil, nitrito – nitrosil do complexo contendo o ligante bpy. O mesmo esquema pode ser usado para analise do isômeros do complexos contendo phen.



Esquema 4 - Estruturas Químicas dos estados meta-estável para o *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂](PF₆)₂ (1); Isômero nitrosil – nitrito em config. U (2); Isômero isonitrosil – nitrito em config. U (3); Isômero nitrosil – nitrito em config. Z (4); Isômero isonitrosil – nitrito em config. Z (5). Na Figura 27 e Figura 29 observam-se decrescimento dos sinais atribuídos aos estiramentos N–O(NO₂⁻) simétrico (1333 cm⁻¹ – bpy; 1329 cm⁻¹ - phen) e assimétrico (1425 cm⁻¹ – bpy; 1433 cm⁻¹ – phen) no fragmento [Ru^{II}–NO₂⁻], indicando consumo dessa espécie, enquanto que na região de 975 cm⁻¹ do espectro do *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂](PF₆)₂ (Inserido na Figura 27) observa-se surgimento de uma banda larga que refere-se ao estiramento N–O(ONO⁻) no fragmento [Ru-ONO⁻]. No espectro do complexo *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(phen)₂](PF₆)₂ (Inserido na Figur 29) não é observado aumento de sinal nessa região. [KOVALEVSKY, A.Y. e col., 2005; OOYAMA, D. e col., 1995]

Os resultados espectroscópicos na região do infravermelho usando luz branca mostram que este estímulo luminoso está promovendo majoritariamente a fotoisomerização dos complexos de partida em comparação à liberação de óxido nítrico. Como estudado por Kovalevsky, A.Y. e col. ao irradiar luz na região de 300 a 500 nm, faixa que contempla parte do ultravioleta e do visível, esta tem energia suficiente para promover transferência de carga ligante-ligante (TCLL), uma vez que o orbital HOMO tem energia e simetria semelhantes ao orbital atômico do oxigênio do grupo NO₂, com contribuição do orbital atômico do rutênio e do nitrogênio do NO₂, enquanto que o orbital LUMO tem energia e simetria semelhantes ao orbital π^* do grupo NO⁺, de modo que a excitação HOMO-LUMO envolve a transferência de elétron do NO₂ para o NO⁺, que seguido de transferência de átomo de oxigênio do NO₂⁻ para o NO⁺ no estado metaestável, em que ambos os ligantes estão bidentados, forma-se os diferentes isômeros de ligação. A fim de estudar a reatividade fotoquímica dos complexos irradiando em um comprimento de onda específico, usou-se como fonte de irradiação um LED com emissão de luz em 365 nm.

O Esquema 5 mostra uma proposta de mecanismo de fotoindução de transferência de oxigênio e isomerismo de ligação (Esquema retirado da dissertação DE SÁ, D.S., 2010, com autorização) baseado na proposta desenvolvida nos trabalhos de KOVALEVSKY e col., 2005 e OOYAMA e col., 1995.



Esquema 5 - Mecanismo de reação de isomerização envolvendo o fragmento [Ru(NO)(NO₂)], via irradiação de luz, baseado em KOVALEVSKY e col., 2005.

Tabela 8 - Dados de vN-O (cm⁻¹) em diferentes estados meta-estável (intermediários), obtidos após irradiação de luz branca em *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(X-Y)₂]²⁺, dispersos em KBr, atribuidos de acordo com as estruturas do Esquema 5.

X-Y	Intermediário	NO⁺
Вру	(A)	1925
	(C)	1887
Phen	(A)	1928
	(C)	1895
	(B)	1869

As Figuras 30 a 33 mostram os espectros na região do infravermelho para os complexos estudados anteriormente, após sucessivas irradiações com luz de 365 nm (LED). Destacando diferentes regiões do espectro.



Figura 30 - Espectro na região do infravermelho do *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂](PF₆)₂ em pastilha de KBr, a cada 10 min de irradiação com LED (365nm). Faixa de 2000 a 1840 cm^{-1} .



Figura 31– Espectro na região do infravermelho do *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂](PF₆)₂ em pastilha de KBr, a cada 10 min de irradiação com LED (365nm). Faixa de 1700 a 1200 cm-1



Figura 32 – Espectro na região do infravermelho do *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(phen)₂](PF₆)₂ em pastilha de KBr, a cada 10 min de irradiação com LED (365nm). Faixa de 2000 a 1840 cm⁻¹.



Figura 33 – Espectro na região do infravermelho do *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(phen)₂](PF₆)₂ em pastilha de KBr, a cada 10 min de irradiação com LED (365 nm). Faixa de 1700 a 1200 cm⁻¹.

31 Na 30 referente Figura е Figura aos espectros do cis-[Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂](PF₆)₂ observa-se comportamento semelhante ao obtido quando o mesmo foi irradiado com luz branca, enquanto que para o complexo cis- $[Ru(NO)(NO_2)(phen)_2](PF_6)_2$ (Figura 32 e Figura 33) o comportamento é diferenciado, observa-se apenas decrescimento sistemático da banda associado o estiramento N- $O(NO^{+})$ no fragmento [Ru(NO)(NO₂)] e aumento da banda em 1895 cm⁻¹, enquanto que na região onde observa-se as bandas de estiramento simétrico e assimétrico de N–O (NO₂) não têm sua intensidade alterada significativamente, como observado anteriormente com sucessivas irradiações com luz branca, além disso as demais bandas indicativas de formação de outros isômeros não foram observados, a exemplo do isômero de ligação contendo isonitrosil. Com base em Kovalevsky e col, os resultados deste trabalho mostram que a luz ultravioleta tem energia suficiente para promover a isomerização nitro-nitrito no *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂](PF₆)₂.

Os resultados mostram-se coerentes, pois com as irradiações com luz branca tinha-se a emissão de radiação numa faixa extensa de comprimentos de ondas, portanto fornecia-se energia suficiente para a formação de maior número de isômeros de ligação, enquanto que o uso do LED, limitou há ocorrência de fotoisomerização nitro-nitrito, visto que essa fonte emite apenas um comprimento de onda (365 nm), favorecendo apenas a formação de um isômero no caso do *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(phen)₂](PF₆)₂. Esta observação está coerente com os dados de espesctroscopia na região do ultravioleta-visivel em que o complexo contendo 1,10-fenantrolina em solução aquosa ácida pH=1,0 apresenta bandas de absorção abaixo de 400 nm (393 nm, 272 nm e 224 nm), ou seja, a energia emitida pela fonte de irradiação não é suficiente para promover a formação de todos os isômeros, como a luz branca; ocorrendo apenas a isomerização nitro-nitrito com troca de posição desse com o ligante nitrosil, como proposto por Kovalevsky e col.,2005.

No caso do complexo contendo 2,2'-bipiridina, os dados de espectroscopia eletrônica, nas mesmas condições, mostram uma banda por volta de 440 nm (TCML), cuja energia associada é menor que a energia fornecida pela fonte de radiação, que, portanto tem energia para promover as transições eletrônicas que envolve o mecanismo de formação dos isômeros já observados com a radiação com luz branca.

Tabela 9 - Dados de vN-O (cm⁻¹) em diferentes estados meta-estável (intermediários), obtidos após irradiação de luz LED 365 nm em *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(X-Y)₂]²⁺, dispersos em KBr, atribuidos de acordo com as estruturas do Esquema 5.

X-Y	Intermediário	NO ⁺
Вру	1935	(A)
	1885	(C)
Phen	1895	(C)

A Figura 34 e Figura 35 mostram os espectros da região de infravermelho dos complexos *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂](PF₆)₂ e *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(phen)₂](PF₆)₂ imobilizados via método hidrolítico (TEOS), após sucessivas irradiações com LED 365 nm.

Nos espectros dos compostos imobilizados em matriz de sílica não são observadas todas as bandas características dos complexos livres, em virtude da intensidade das bandas associadas à matriz, encobrindo as demais, exceto na região de interesse (região de 1800 a 1970 cm⁻¹, característica de NO⁺ coordenado)

em que se observa o estiramento N – O(NO+) para os dois complexos, indicativo de que os mesmos estão disperso na sílica.

Para o *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(phen)₂](PF₆)₂ não houve alteração na posição do sinal do estiramento, permanecendo o mesmo em 1944 cm⁻¹, enquanto que para *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂](PF₆)₂ há um deslocamento de 18 cm⁻¹ para menor energia, o mesmo pode ser devido a interação entre o composto e a rede de sílica.



Figura 34– Espectro na região do infravermelho do *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂](PF₆)₂ encapsulado pelo método hidrolítico (TEOS), em pastilha automontada, a cada 10 minutos de irradiação com sistema de LED de 365 nm. Região de 1900 a 1840 cm⁻¹.



Figura 35 – Espectro na região do infravermelho do *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(phen)₂](PF₆)₂ encapsulado pelo método hidrolítico (TEOS), em pastilha automontada, a cada 10 minutos de irradiação com sistema de LED violeta. Região de 2000 a 1840 cm⁻¹.

Nos espectros da Figura 34 e Figura 35 observa-se o decrescimento da banda de estiramento N – O(NO⁺), após sucessivas irradiações com LED; não é evidenciado o surgimento de sinais associados a formação de isômeros, como constatado para os mesmos complexos quando não imobilizados (livres), principalmente na região de 1900 a 1840 cm⁻¹, em que tem-se um banda larga, associada a matriz, que coincide com a região em que se observaria sinais associados a formação de isômeros. Dessa forma, não se pode afirmar se a isomerização ocorre em menor proporção, de modo a não alterar significativamente essa região do espectro ou se a fotoisomerização é totalmente inibida quando o complexo encontra-se disperso na rede de sílica. Mas é fato que acompanhando as alterações espectroscópicas nas mesmas condições de irradiação e tempo observa-se claramente que a reatividade dos compostos de partida não imobilizados é diferenciada quando se tem os mesmos imobilizados, destacando-se a fotoliberação de óxido nítrico, evidenciada pelo decrescimento da banda vN-O(NO⁺) que sugeri

formação do estado excitado Ru^{III} – NO⁰, e uma vez formado o óxido nítrico é liberado.

A Figura 36 e Figura 37 mostram os espectros da região de infravermelho dos complexos *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂](PF₆)₂ e *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(phen)₂](PF₆)₂ imobilizados via método hidrolítico (TEOS), após sucessivas irradiações com luz branca.



Figura 36 – Espectro na região do infravermelho do *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂](PF₆)₂ encapsulado pelo método hidrolítico (TEOS), em pastilha automontada, a cada 10 min de irradiação com luz branca. Região de 2000 a 1840 cm⁻¹.





Nos espectros da Figura 36 e Figura 37 observa-se o decrescimo da banda de estiramento N – O(NO⁺), após sucessivas irradiações com luz branca, assim como evidenciado quando os mesmos complexos imobilizados foram irradiados com LED, confirmando a proposta de fotoliberação de óxido nítrico. No espectro do *cis* - $[Ru(NO)(NO_2)(phen)_2](PF_6)_2$ (Figura 37) há evidência também de formação do isômero de ligação *cis* - $[Ru(NO)(ONO^-)(phen)_2](PF_6)_2$, indicado pelo aumento do sinal em 1929 cm⁻¹.

Raman – Irradiação com Luz Branca

Fez-se uma pastilha automontada dos complexos *cis*- $[Ru(NO)(NO_2)(bpy)_2](PF_6)_2$ e *cis*- $[Ru(NO)(NO_2)(phen)_2](PF_6)_2$ encapsulados e

registrou-se os espectros, em seguida deixou-se a mesma pastilha sob radiação de luz branca por cerca de 1 hora e 40 min e registrou-se o espectro Raman da mesma. Os espectros foram registrados mantendo as mesmas condições de medida

O estudo da reatividade fotoquímica foi também acompanhamento por espectroscopia Raman, mas o mesmo limitou-se ao uso da fonte de luz branca, a fim de se observar o comportamento quanto a fotolabilização e fotoisomerização dos complexos imobilizados, principalmento para o *cis* -[Ru(NO)(NO₂)(phen)₂](PF₆)₂, que após irradiação de luz branca evidenciou, via espectroscopia na região do infravermelho, a formação do isômero contendo o ligante nitrito.

A Figura 38 e Figura 39 mostram os espectros Raman do *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂](PF6)₂ livre, após 1 h e 40 min de irradiação com luz branca, com diferentes regiões em destaque.



Figura 38 – Espectro Raman do *cis*- $[Ru(NO)(NO_2)(bpy)_2](PF6)_2$ livre antes da fotolise (magenta) e o complexo livre após fotolise com luz branca (1hora e 50 min de irradiação)(azul). Região de 100 a 1100 cm⁻¹



Figura 39 – Espectro Raman do *cis*- $[Ru(NO)(NO_2)(bpy)_2](PF6)_2$ livre antes da fotolise (magenta) e o complexo livre após fotolise com luz branca (1hora e 50 min de irradiação)(azul). Região de 1100 a 1700 cm⁻¹

De modo geral, observa-se nos espectros das Figura 38 e Figura 39 que todos os sinais tiveram decrescimento. O sinal em 390 cm⁻¹ associado ao estiramento Ru – $O(OH_2)$ e o sinal em 344 cm⁻¹ próximo ao sinal em 390 cm⁻¹, pode ser atribuído ao estiramento Ru – O da presença do fragmento [Ru – OH_2], devido à possibilidade de substituição do ligante nitro por ligante aqua) teve sua intensidade diminuida. Quanto à saída do ligante NO_2^- proposto neste trabalho está condizente com o relatado na literatura. CARLOS, R.M. e col.(2004) estudaram a fotoquímica do complexo trans-[Ru(NH₃)₄(NO₂)P(OEt)₃](PF₆)] em solução, e observou-se que após irradiação de luz com energia próxima a correspondente da banda de transferência de carga (TCML) há evidência de reação de fotosubstituição do ligante nitro pelo ligante aqua. Neste trabalho em que se fez a medida em fase sólida propõe-se a fotolabilização ligante nitrito (ONO⁻).

Os sinais associados aos estiramentos das ligações C=C e C=N do ligante bpy também decresceram, podendo ser indicativo de que o ligante está saindo da esfera

de coordenação, ou que o complexo teve sua estrutura química modificada e então estas transições tornaram-se menos prováveis de ocorrer, portanto menos intensas.

A Figura 40 e Figura 41 mostram o espectro Raman do *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂](PF6)₂ imobilizado antes e após 1 h e 40 min de irradiação com luz branca, com diferentes regiões em destaque.



Figura 40– Espectro Raman do *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂](PF6)₂ encapsulado antes da fotolise (magenta) e o complexo encapsulado após fotolise com luz branca (1hora e 40 min de irradiação)(azul). Região de 100 a 1100 cm⁻¹



Figura 41 – Espectro Raman do *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂](PF6)₂ encapsulado antes da fotolise (magenta) e o complexo encapsulado após fotolise com luz branca (1hora e 40 min de irradiação)(azul). Região de 1100 a 1700 cm⁻¹

Analisando a região do espectro entre 100 a 1100 cm⁻¹ (Figura 40) observamse que apenas alguns sinais decrescem, outros se mantém de mesma intensidade, diferentemente do que foi observado para o mesmo complexo livre, indicativo de que a matriz de sílica pode interferir na reatividade do complexo. Mas em ambas as situações, destaca-se a diminuição bastante significativa do sinal em 390 cm⁻¹ associada ao estiramento Ru – O(ONO), assim como o sinal em 594 cm⁻¹ associado a estiramento Ru-N(NO⁺) com contribuição do estiramento Ru – N(NO₂⁻), e o sinal em 347 cm⁻¹ próximo ao sinal em 390 cm⁻¹, pode ser atribuído ao estiramento Ru – O da presença do fragmento [Ru – OH₂], devido à possibilidade de substituição do ligante nitro por ligante aqua). Mantendo-se a proposta de labilização dos ligantes nitro e nitrosil, mesmo no complexo encapsulado.

Na Figura 41 observa-se alteração na intensidade de apenas quatro sinais, em região de maior número de onda, associados ao ligante byp. Assim como no complexo livre, estes sinais diminuíram de intensidade, podendo ser indicativo, como já mencionado, de alteração na estrutura química do complexo. As Figuras 42 e 43; 44 e 45 mostram os espectros Raman do *cis*- $[Ru(NO)(NO_2)(phen)_2](PF_6)_2$ livre e imobilizado, respectivamente, antes e após irradiação com luz branca, evidenciando diferentes regiões do espectro.



Figura 42 – Espectro Raman do *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(phen)₂](PF₆)₂ livre antes (magenta) e depois da irradiação com luz branca, por 1 hora e 50 min (azul). Região de 100 a 1000 cm⁻¹



Figura 43– Espectro Raman do *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(phen)₂](PF₆)₂ livre antes (magenta) e depois da irradiação com luz branca, por 1 hora e 50 min (azul). Região de 1000 a 2000 cm⁻¹



Figura 44 – Espectro Raman do *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(phen)₂](PF₆)₂ imobilizadp via método hidrolítico (TEOS) antes (magenta) e depois da irradiação com luz branca, por 1 hora e 40 min (azul). Região de 100 a 1000 cm⁻¹



Figura 45 - Espectro Raman do *cis*- $[Ru(NO)(NO_2)(phen)_2](PF_6)_2$ imobilizado via método hidrolítico (TEOS) antes (magenta) e depois da irradiação com luz branca, por 1 hora e 40 min (azul). Região de 1000 a 2000 cm⁻¹

As Figuras 42 a 45 evidenciam alterações espectrais para o complexo *cis*- $[Ru(NO)(NO_2)(phen)_2](PF_6)_2$ livre e imobilizado em que mostram-se basicamente as mesmas alterações de intensidade dos sinais associados aos estiramentos Ru – $N(NO^+)$ com contribuição de Ru – $N(NO_2)$, e aqueles atribuídos aos estiramentos associados ao ligante (região de 1100 a 1700 cm⁻¹). A irradiação de luz branca, que contempla toda a região do ultravioleta e alguns comprimentos de onda na região do visível proporciona a diminuição dos referidos sinais, o que se assemelha a proposta para o complexo contendo bpy de que a estrutura química do complexo é alterada, de modo que o ligante nitro e nitrosil são labilizados. Bem como o ligante nitro, uma vez livre pode passar por uma reação fotoquímica e produzir óxido nítrico, como relatado na literatura e mostrado na Equação 15. [Carlos, R.M. e col., 2004]

 (NO_2) \xrightarrow{hv} NO + O (Eq. 15)

5.2.2. Acompanhada por Eletroquímica

Voltametria de Pulso Diferencial dos nitrosilo complexos imobilizados – Aplicação de Potencial

Registrou-se os voltamogramas de pulso dos complexos imobilizados a fim de estudar: a reatividade eletroquímica dos mesmos, quanto aos processos redox envolvendo o grupo NO coordenado, influenciado pela matriz de sílica; bem como a liberação controlada do mesmo após estimulo eletroquímico.

A princípio os estudos foram realizados com os complexos imobilizados usando TEOS 95% e nesses estudos constatou-se que a presença de impurezas no organosilano da marca Acros mostrou-se interferir muito na reatividade eletroquímica, por exemplo: 1. o perfil dos voltamogramas dos complexos imobilizados mostrou-se muito distinto dos referidos complexos não imobilizados; 2. no voltamograma dos complexos imobilizados havia sinal em potencial muito próximo ao sinal da matriz; 3. não se observou reprodutibilidade nos resultados das medidas voltamétricas tanto quando aplicava-se potencial quanto irradiava-se luz. Dessa forma, tais medidas, usando o referido reagente, tornou-se duvidosa, a exemplo: Figura 46, em que o perfil do voltamograma apresenta-se bem distinto, visto que os sinais atribuídos a redução Ru^{III/II} nos complexos sem NO (540 mV e 690 mV) já aparecem na primeira varredura catódica e tem áreas maiores que o sinal de redução NO^{+/0} (230 mV), o que não ocorre quando usa o TEOS 99 %.

Sucessivas varreduras catódicas, sem aplicação de potencial ou mesmo irradiação de luz, já promove alterações muito significativas nos sinais redox dos complexos imobilizados, de modo que tornou-se inapropriado qualquer tipo de conclusão quanto a reatividade desses frente ao estímulo fotoquímico e eletroquímico.



Figura 46 - Voltamograma de pulso diferencial do *cis*- [Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂](PF₆)₂ imobilizado via método hidrolítico (TEOS 95%) com sucessivas varreduras catódicas e a matriz de sílica (TEOS 95%).

Diante disso, procedeu-se a imobilização dos complexos, usando o organosilano TEOS, da marca Fluka, cuja pureza (99%) mostrou-se satisfatória de modo a não interferir na reatividade dos complexos.

A Figura 47 e Figura 48 mostram os voltamogramas de pulso diferencial dos complexos *cis*- $[Ru(NO)(NO_2)(byp)_2](PF_6)_2$ e *cis*- $[Ru(NO)(NO_2)(phen)_2](PF_6)_2$ imobilizado via método hidrolítico (TEOS 99%),respectivamente.



Figura 47 - Voltamograma de pulso diferencial do *cis*- $[Ru(NO)(NO_2)(byp)_2](PF_6)_2$ imobilizado via método hidrolítico (TEOS 99%), Varreduras catódica e anódica (em verde), seguida de outras varreduras catódica e anódica a (em azul)



Figura 48 - Voltamograma de pulso diferencial do *cis*- [Ru(NO)(NO₂)(phen)₂](PF₆)₂ imobilizado via método hidrolítico (TEOS 99%), Varreduras catódica e anódica (em verde), seguida de outra varreduras catódica (em azul)

Os voltamogramas em verde (Figura 47 e Figura 48) tratam-se da primeira varredura catódica, seguida da primeira anódica dos complexos *cis*- $[Ru(NO)(NO_2)(byp)_2](PF_6)_2$, *cis*- $[Ru(NO)(NO_2)(phen)_2](PF_6)_2$ imobilizados em sílica e dispersos em pasta de carbono, usados como eletrodo modificado.

Em ambos os voltamogramas observam-se os sinais catódicos por volta de +232 mV e -266 mV, que nos dois casos são atribuídos à redução NO⁺/NO⁰ e NO⁰/NO⁻, respectivamente, proposta pautada em trabalhos mencionados anteriormente. [CALLAHAN, R.W. e col., 1977 e outros]

Na varredura anódica dos dois complexos observam-se a presença de sinais anódicos que correspondem aos catódicos observados, além desses há o aparecimento dos sinais anódicos em +514 mV e +655 mV para *cis*- $[Ru(NO)(NO_2)(byp)_2](PF_6)_2$ e os anódicos em +533 mV e +668 mV para o *cis*- $[Ru(NO)(NO_2)(phen)_2](PF_6)_2$. Esse sinais anódicos são associados ao processo Ru^{II/III} na espécie *cis*- [Ru(OH₂)(NO₂)(X-Y)₂]⁺ (sinais na região de 500 mV) e *cis*- [Ru(OH₂)(NH₃)(X-Y)₂]²⁺ ou *cis*- [Ru(NO₂)(NH₃)(byp)₂]⁺ (sinais na região de 600 mV), como mostrado nas Equações 16 a 18 [MURPHY e col. 1986].

Numa segunda varredura catódica, voltamograma em azul (Figura 47 e Figura 48) além dos sinais que já apareciam na primeira varredura (+232 mV e -266 mV), surgem novos sinais em +558 e +697 mV (X-Y= bpy) e +717 mV (X-Y=phen), que são correspondentes aos processos que anteriormente apareciam apenas na varredura anódica; mostrando que estes novos sinais catódicos são referentes a espécies formadas após a redução de NO⁻ coordenado e consequentemente dependentes da redução do NO⁺ coordenado, ou seja, quando a varredura catódica é conduzida até uma faixa mais negativa de potenciais a uma determinada velocidade de varredura, este pode ser suficiente para promover: a redução do NO⁺ até a formação NH₃, de modo a formar espécies como $[Ru^{III}(NO_2)(NH_3)(X-Y)_2]^{2+}$ e/ou $[Ru^{III}(OH_2)(NH_3)(X-Y)_2]^{3+}$; e/ou ocorrer a redução de NO⁺ a NO⁰ seguido pela substituição do mesmo pelo ligante aqua, formando a espécie $[Ru^{III}(NO_2)(OH_2)(X-Y)_2]^{2+}$. De modo que os sinais no positivo se destacam.

$$\begin{split} & [\mathsf{Ru}^{III}(\mathsf{NO}_2)(\mathsf{OH}_2)(\mathsf{X}\text{-}\mathsf{Y})_2]^{2^+} + e^- & \rightleftharpoons [\mathsf{Ru}^{II}(\mathsf{NO}_2)(\mathsf{OH}_2)(\mathsf{X}\text{-}\mathsf{Y})_2]^+ & (\mathsf{Eq. 16}) \\ & [\mathsf{Ru}^{III}(\mathsf{NO}_2)(\mathsf{NH}_3)(\mathsf{X}\text{-}\mathsf{Y})_2]^{2^+} + e^- & \rightleftharpoons [\mathsf{Ru}^{II}(\mathsf{NO}_2)(\mathsf{NH}_3)(\mathsf{X}\text{-}\mathsf{Y})_2]^+ & (\mathsf{Eq. 17}) \\ & [\mathsf{Ru}^{III}(\mathsf{OH}_2)(\mathsf{NH}_3)(\mathsf{X}\text{-}\mathsf{Y})_2]^{3^+} + e^- & \rightleftharpoons \mathsf{Ru}^{II}(\mathsf{NH}_3)(\mathsf{OH}_2)(\mathsf{X}\text{-}\mathsf{Y})_2]^{2^+} & (\mathsf{Eq. 18}) \\ & \mathsf{X}\text{-}\mathsf{Y}\text{=} \text{ bpy ou phen} \end{split}$$

A fim de estudar a reatividade dos complexos cis-[Ru(NO)(NO₂)(X-Y)₂]²⁺ imobilizados, quanto a liberação de óxido nítrico após redução de NO⁺, aplicou-se potencial de -40 mV (X-Y= bpy), e -45 mV (X-Y= phen) suficiente para promover a referida redução. A seguir tem-se as Figuras 49 e 50 que mostram os voltamogramas de pulso do cis-[Ru(NO)(NO₂)(byp)₂](PF₆)₂ e cis-[Ru(NO)(NO₂)(phen)₂](PF₆)₂ imobilizados, em que observa-se apenas as sucessivas varreduras catódicas após sucessivas aplicações de potencial.



Figura 49 - Voltamograma de pulso diferencial do *cis*- $[Ru(NO)(NO_2)(byp)_2]$ (PF₆)₂ imobilizado via método hidrolítico (TEOS 99%) com sucessivas aplicações de potencial durando 10 min (E_{apl} = -40 mV).



Figura 50 - Voltamograma de pulso diferencial do *cis*- $[Ru(NO)(NO_2)(phen)_2]$ (PF₆)₂ imobilizado via método hidrolítico (TEOS 99%) com sucessivas aplicações de potencial durando 10 min (E_{apl} = -45 mV).

A Figura 49 e Figura 50 mostram os voltamogramas de pulso dos complexos imobilizados observando-se as sucessivas varreduras catódicas, em que na primeira varredura (em vermelho) têm-se apenas os sinais correspondentes as reduções $NO^{+/0}$ e $NO^{0/-}$, assim como já mencionado anteriormente. À medida que se fez aplicações de potencial em determinados intervalos de tempo, no complexo *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂](PF₆)₂, observa-se inicialmente aumento do sinal por volta de +232 mV que após a 2ª aplicação de potencial diminui de intensidade, surgimento do sinal em +104 mV apresentando a mesma variação de intensidade com as sucessivas medidas, e surgimento dos sinais em +558 mV e +697 mV que aumentam de intensidade ao longo das medidas. Para o complexo *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(phen)₂] (PF₆)₂ observa-se aumento na intensidade do sinal por volta de +232 mV, e surgimento dos sinais em +104, +580 mV e +700 mV.

Para o complexo contendo 2,2'-bipiridina as variações de intensidade do sinal em +232 mV (atribuído à redução NO^{+/0}) podem ser indicativo do fenômeno de migração [SEVERINVANTILT, M.M.E., e col., 1993; JOSÉ, N.M. e col., 2005]. Em que espécies do complexo do migram do interior da pasta de carbono para a superfície externa, de modo que à medida que se aplica potencial o sinal de redução NO^{+/0} aumenta, pois cada vez mais espécies contendo NO⁺ chegam à superfície do eletrodo modificado; mas após um tempo, há saturação da superfície e o processo de consumo da espécie contendo NO⁺ torna-se pronunciado, o que é evidenciado pelo decrescimento do referido sinal. A mesma variação de intensidade, mencionada acima ocorre com o sinal em +104 mV após o surgimento do mesmo. Este sinal é atribuído a redução NO^{+/0} no complexo contendo o ligante aqua, que possivelmente se coordenou após a saída do ligante NO⁰ no complexo contendo nitrito, assim como é possível que após liberação de NO, possa ter ocorrido a coordenação de uma espécie da matriz, a exemplo do grupo -OH, mostrando a dependência desse sinal com o processo de redução NO^{+/0} no fragmento [Ru(NO)(NO₂)]. Essas variações de intensidade dos sinais centrados na redução de NO^{+/0} após aplicação de potencial pode ser indicativo da liberação de óxido nítrico tanto na espécie contendo o fragmento $[Ru(NO^0)(NO_2)]$ quanto $[Ru(NO^0)(OH_2)]$.

O surgimento do sinal em +558 mV refere-se à redução Ru^{III/II} no fragmento [Ru(NO₂)(OH₂)], ou seja, para a formação de tal espécie houve liberação de óxido nítrico e substituição do mesmo por água, ou por uma espécie da matriz; enquanto que o surgimento do sinal em +697 mV é atribuído do mesmo modo (redução Ru^{III/II})

mas na espécie com fragmento contendo o ligante amônia, sendo indicativo de que ocorreu sucessivas reduções envolvendo o ligante NO⁺ coordenado até a formação da amônia coordenada, formando [Ru(NO₂)(NH₃)], outra possibilidade é que pode ter ocorrido liberação de NO⁺ no complexo de partida, sendo substituído por água e conversão do nitrito em NO⁺ seguido de reduções sucessivas até amônia, formando [Ru(OH₂)(NH₃)]. Tais atribuições baseadas na literatura ratificam a proposta de liberação de óxido nítrico. [DE SÁ, D.S. 2010; MURPHY, W.R. e col., 1986 e KEENE, F.R. e col., 1980]

Para o complexo contendo 1,10-fenantrolina há um aumento no sinal referente à redução NO^{+/0} (+232 mV), o que não seria o esperado de ocorrer já que à medida que NO⁺ é reduzido a NO⁰, esperar-se-ia que óxido nítrico fosse liberado da esfera de coordenação, e, portanto, um menor número de espécies contendo NO⁺ coordenado seria esperado, mas é possível que o complexo contendo este ligante esteja migrando do interior da pasta de carbono para a superfície do eletrodo, sendo então detectado um sinal cada vez mais intenso, assim como ocorre no complexo contendo 2,2'-bipiridina. Em contrapartida o sinal referente à redução $NO^{+/0}$ no fragmento [Ru(NO⁺)(OH₂)] (+104 mV) surge e aumenta de intensidade ao longo das medidas, indicativo de que NO⁺ foi reduzido a NO⁰ no complexo contendo o fragmento $[Ru(NO^+)(NO_2)]$, sendo o NO^0 liberado e substituído por uma molécula do solvente (água), enquanto que o ligante nitrito uma vez em meio ácido é convertido a NO⁺ formando o fragmento [Ru(NO⁺)(OH₂)], cujo sinal redox é observado em +104 mV. O surgimento dos sinais em +580 mV e +700 mV são atribuídos do mesmo modo que os sinais em região similar para o complexo contendo 2,2'-bipiridina, porém há indicativo de que o fenômeno de migração de espécies está ocorrendo em maior proporção.

A fim de evitar a influência da extensão da varredura para uma faixa muito negativa, a qual promove a redução do NO⁺ até NH₃ evidenciado pelo surgimento do sinal em +697 mV (bpy), +700 mV (phen), procedeu-se a aplicação do mesmo potencial $E_{apl} = -40$ mV (bpy) e $E_{apl} = -45$ mV (phen), executando a varredura até o potencial aplicado, como mostrado nas Figuras 51 e 52.



Figura 51- Voltamograma de pulso diferencial do *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(byp)₂](PF6)₂ imobilizado via método hidrolítico (TEOS 99%) com sucessivas aplicações de potencial no tempo total de 2 h e 30 min ($E_{apl} = -40$ mV).



Figura 52 - Voltamograma de pulso diferencial do *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(phen)₂](PF6)₂ imobilizado via método hidrolítico (TEOS 99%) com sucessivas aplicações de potencial no tempo total de 2 horas ($E_{apl} = -45$ mV).

A Figura 51 mostra que as mesmas variações nos sinais em +232 e +104 mV, observadas na Figura 49, ocorrem. E os sinais em +558 mV e +697 mV também aparecem e aumentam ao longo das medidas, mas observa-se que a área relativa do sinal em +558 mV aumenta em maior proporção que a área do sinal em +697 mV, como a intensidade de tais sinais relaciona-se com a concentração de espécies, tais resultados ratificam a proposta de formação do aqua complexo ou coordenação do grupo – OH da matriz após liberação óxido nítrico, em que a mesma ocorre majoritariamente quando comparado a formação de amim complexos.

A Figura 52 mostra as mesmas variações no perfil do voltamograma, assim como já observado no experimento em que fez-se a varredura de potencial numa faixa mais extensa (Figura 50), exceto pelo aparecimento do sinal em +470 evidenciado desde a 3ª aplicação de potencial. O referido sinal propõe-se que seja atribuído a redução Ru^{III/II}, assim como os demais na região de potencial mais positivo, porém neste caso está associado ao fragmento [Ru(OH₂)₂], ou seja, relacionado a liberação de dois mols de óxido nítrico para cada 1 mol de complexo.

$$[Ru^{III}(OH_2)_2(phen)_2] + e^- \rightarrow [Ru^{II}(OH_2)_2(phen)_2]$$
(Eq. 14)

Voltametria de Pulso Diferencial dos nitrosilo complexos imobilizados – Irradiação com Sistema de LED's

Com intuito de verificar a ocorrência de liberação de óxido nítrico após estimulo luminoso, usou-se LED de 365 nm, radiação de energia próxima às bandas de transferência de carga metal-ligante dos complexos, de modo que tal radiação pode promover as referidas transições e formar no estado excitado a espécie química com o fragmento [Ru^{III}–NO⁰], e o NO⁰ pode ser liberado. Os estudos fotoquímicos mostram-se nas Figuras 53 e 54.

As Figuras 53 e 54 mostram os voltamogramas de pulso diferencial do *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(X-Y)₂](PF6)₂ imobilizado via método hidrolítico (TEOS 99%), após sucessivas irradiações, com LED de 365 nm, na superfície do eletrodo de pasta de carbono com o referido material disperso. A faixa de varredura foi limitada até aproximadamente 0 V, com intuito de evitar que a própria varredura proporcionasse condições para que o ligante NO⁺ fosse reduzido até NH₃, evitando assim o surgimento dos sinais relativos a Ru^{II/III}.



Figura 53 - Voltamograma de pulso diferencial do *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(byp)₂](PF6)₂ imobilizado via método hidrolítico (TEOS 99%) com sucessivas irradiações com LED (365 nm) a cada 8 minutos.



Figura 54. Voltamograma de pulso diferencial do *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(phen)₂](PF6)₂ imobilizado via método hidrolítico (TEOS 99%) com sucessivas irradiações com LED (365 nm) a cada 8 minutos.

Na Figura 53 e Figura 54 observam-se que as alterações promovidas no voltamograma são bem distintas daquelas ocasionadas pela aplicação de potencial.

Em ambos os casos, com a radiação de luz LED 365 nm não há aparecimento de sinais na região positiva. Para o complexo *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(byp)₂](PF6)₂ o sinal em +104 mV aumenta de intensidade sutilmente, enquanto que o sinal em +232 mV aumenta de intensidade durantes todas as medidas realizadas. Indicativo de que o estímulo luminoso promove migração de espécies do complexo do interior da pasta de carbono para a superfície da mesma, sugerido pelo aumento do sinal de redução de NO^{+/0} coordenado (+232 mV); o aumento do sinal em +104 mV está condizente com a proposta de liberação de óxido nítrico, já explicado anteriormente, mas o aumento menos pronunciado quando comparado ao promovido pelo estímulo eletroquímico é indicativo de que a liberação de óxido nítrico ocorre de maneira controlada, requerendo um maior tempo de exposição ao estímulo para produzir concentrações maiores de óxido nítrico. Estudos de rendimento quântico e determinação da concentração de NO liberado serão desenvolvidos futuramente.

Para o complexo *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(phen)₂](PF6)₂ (Figura 54) o sinal em +104 mV aumenta sutilmente de intensidade e o sinal em +232 mV diminui. A diminuição do sinal referente à redução de NO⁺ é indicativo de que o mesmo quando na forma de NO⁰ está sendo liberado da esfera de coordenação, visto que se o mesmo mantivesse coordenado, o sinal associado à redução pouco alteraria de intensidade, bem como o sinal em +104 mV não seria evidenciado. Desse modo propõe-se que o estímulo fotoquímico para o complexo contendo 1,10-fenantrolina promove a liberação de óxido nítrico formando o fragmento [Ru(OH₂)(NO⁺)].

A ausência dos sinais na região mais positiva de potencial pode ser explicada visto que no estudo em questão trabalhou-se com irradiação de luz que tem energia suficiente para promover a redução de NO⁺ e oxidação do centro metálico, mas não as sucessivas reduções deste ligante, assim como a faixa de potencial da varredura (+1000 mV a -40 mV) não é suficiente para promover reduções sucessivas do ligante NO⁺, de modo a se observar nas medidas sucessivas os sinais de redução envolvendo o centro metálico.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos por Espectroscopias vibracional (Infravermelho, Raman) e Voltametria de pulso diferencial permitiram a caracterização dos complexos *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(X-Y)₂(PF₆)₂ livres. Para o complexo contendo X-Y=bpy obteve-se como produto da síntese o nitrosilo complexo *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂(PF₆)₂ contendo uma pequena fração do complexo *cis*-[Ru(NO)(OH₂)(bpy)₂(PF₆)₃, os quais não foram separados. Estes complexos poderiam ser separados através de técnicas cromatográfica, porém ambos complexos apresentavam o ligante de interesse (NO⁺ = nitrosil), além disso, a mistura não ofereceu empecilhos para a caracterização e estudo de reatividade, portando não foi necessário dispor de uma técnica de separação para obtenção do complexo *cis*-[Ru(NO)(NO₂)(bpy)₂(PF₆)₂ puro. Para a síntese do complexo contendo X-Y=phen, evidencia-se a formação apenas do complexo cis-[Ru(NO)(NO₂)(phen)₂(PF₆)₂].

Utilizou-se as técnicas mencionadas anteriormente e espectroscopia eletrônica para a caracterização dos materiais obtidos na imobilização dos referidos complexos em sílica através de processo sol-gel usando TEOS (95% e 99%) dos fabricantes ACROSS e FLUKA, respectivamente; a presença dos complexos na matriz foi constatada pelas bandas de absorção IL e TCML; banda de vN-O (NO⁺) utilizando-se a espectroscopia na região do Infravermelho; e vRu – N (NO⁺), vRu – N (NO₂), vRu – N (X-Y) através do espalhamento Raman, bem como, identificou-se bandas de estiramento associadas à matriz através das técnicas espectroscópicas vibracionais.

O método de imobilização dos complexos baseou-se no processo sol-gel, através de catalise ácida, usando o organosilano TEOS, largamente utilizado em diversos trabalhos, da marca ACROS e marca Fluka. A caracterização espectroscópica dos materiais obtidos de ambas as marcas mostraram-se semelhantes, mas a reatividade eletroquímica tornou-se de difícil compreensão, de modo que os estudos procederam utilizando o TEOS de maior grau de pureza (Fluka).

Os estudos de reatividade fotoquímica para os complexos livres, utilizando irradiação de luz branca e luz violeta (LED 365 nm), foram acompanhados via espectroscopia na região do Infravermelho (luz branca e LED 365 nm), Raman (luz

branca) e voltametria de pulso diferencial (LED 365 nm); os resultados mostram que para ambos os complexos a incidência de luz promove a fotolabilização do ligante nitrosil e fotoisomerização do ligante nitro, embora para o complexo contendo 1,10-fenantrolina, tenha sido observada reatividade diferenciada para a irradiação com LED quando comparado a luz branca.

Os estudos fotoquímicos foram realizados nas mesmas condições com os complexos imobilizados; os resultados destacam a fotolabilização do ligante nitrosil para ambos os complexos, após irradiação com LED e luz branca; e fotoisomerização (nitro-nitrito) para o complexo com 1,10-fenantrolina, usando luz branca.

Os estudos de reatividade eletroquímica dos complexos imobilizados, usandoos como eletrodo modificado com pasta de carbono, foi acompanhado por voltametria de pulso diferencial com aplicação de potencial e após irradiação de luz LED 365 nm. Os resultados da eletrólise evidenciam que nesses materiais podem ocorrer o fenômeno de migração (lixiviação) das espécies imobilizadas para a superfície do eletrodo; bem como liberação de óxido nítrico. Os resultados de fotólise destacaram a migração de espécies para o complexo com bpy e a liberação de óxido nítrico menos pronunciada para ambos os complexos.

7. REFERÊNCIAS

ATTIA, S. M., WANG, J., WU, G. M., SHEN, J., MA, J. H. Review on sol-gel derived coatings: Process, techniques and optical applications. Journal of Materials Science & Technology, v. 18, n. 3, p. 211-218, 2002.

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

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

BITTERWOLF, T. E. Photochemical nitrosyl linkage isomerism/metastable states. Coordination Chemistry Reviews, v. 250, n. 9-10, p. 1196-1207, 2006.

BITTERWOLF, T. E. Photolysis of [Ru(bipy)(2)(NO)CI](PF6)(2) in frozen ionic glass matrices. Evidence for nitrosyl linkage isomerism and NO-loss in a physiologically relevant nitric oxide source. Inorganic Chemistry Communications, v. 11, n. 7, p. 772-773, 2008.

BORDINI, J., HUGHES, D. L., NETO, J. D. D., DA CUNHA, C. J. Nitric oxide photorelease from ruthenium salen complexes in aqueous and organic solutions. Inorganic Chemistry, v. 41, n. 21, p. 5410-5416, 21-10-2002.

BORDINI, J., FORD, P. C., TFOUNI, E. Photochemical release of nitric oxide from a regenerable, sol-gel encapsulated Ru-salen-nitrosyl complex. Chemical Communications, n. 33, p. 4169-4171, 2005.

BROWNE, W. R. Photochemistry of immobilized photoactive compounds. Coordination Chemistry Reviews, v. 252, n. 23-24, p. 2470-2479, 2008.

BURMEIST.JL. Linkage Isomerism in Metal Complexes. Coordination Chemistry Reviews, v. 3, n. 2, p. 225-&, 1968.

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., CARDOSO, D. R., CASTELLANO, E. E., OSTI, R. Z., CAMARGO, A. J., MACEDO, L. G., FRANCO, D. W. Reactivity of radicals generated on irradiation of trans-[Ru(NH3)(4)(NO2)P(OEt)(3)](PF6). Journal of the American Chemical Society, v. 126, n. 8, p. 2546-2555, 3-3-2004.

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.

DA SILVA, C. D. S. Complexos metálicos com 2,6-bis(imino)piridina: propriedades químicas e eletroquímicas. Dissertação. UFBA. 2010.

DA SILVA, F. O. N., GOMES, E. C. C., FRANCISCO, T. D., HOLANDA, A. K. M., DIOGENES, I. C. N., DE SOUSA, E. H. S., LOPES, L. G. F., LONGHINOTTI, E. NO donors cis-[Ru(bpy)(2)(L)NO](3+) and [Fe(CN)(4)(L)NO](-) complexes immobilized on modified mesoporous silica spheres. Polyhedron, v. 29, n. 18, p. 3349-3354, 7-12-2010.

DE CANDIA, A. G., MARCOLONGO, J. P., ETCHENIQUE, R., SLEP, L. D. Widely Differing Photochemical Behavior in Related Octahedral {Ru-NO}(6) Compounds: Intramolecular Redox Isomerism of the Excited State Controlling the Photodelivery of NO. Inorganic Chemistry, v. 49, n. 15, p. 6925-6930, 2-8-2010.

DE CARVALHO, A. N., FORNARI, E. C., GOMES, W. R., ARAUJO, D. M. S., MACHADO, A. E. H., NIKOLAOU, S. The bimolecular sensitization of nitric oxide release from weak interacting ruthenium units. Inorganica Chimica Acta, v. 370, n. 1, p. 444-448, 15-5-2011.

DE LA CRUZ, C., SHEPPARD, N. A structure-based analysis of the vibrational spectra of nitrosyl ligands in transition-metal coordination complexes and clusters. Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v. 78, n. 1, p. 7-28, 2011.

DE LIMA, R. G., SAUAIA, M. G., BONAVENTURA, D., TEDESCO, A. C., LOPEZ, R. F. V., BENDHACK, L. M., DA SILVA, R. S. Controlled nitric oxide photo-release from

nitro ruthenium complexes: The vasodilator response produced by UV light irradiation. Inorganica Chimica Acta, v. 358, n. 9, p. 2643-2650, 1-6-2005.

DE LIMA, R. G., SAUAIA, M. G., FEREZIN, 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.

DE LIMA, R. G., SAUAIA, M. G., FEREZIN, 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.

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

DORO, F. G., RODRIGUES, U. P., TFOUNI, E. A regenerable ruthenium tetraammine nitrosyl complex immobilized on a modified silica gel surface: Preparation and studies of nitric oxide release and nitrite-to-NO conversion. Journal of Colloid and Interface Science, v. 307, n. 2, p. 405-417, 15-3-2007.

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.

FERREIRA, K. Q., SCHNEIDER, J. F., NASCENTE, P. A. P., RODRIGUES, U. P., TFOUNI, E. Design of an NO photoinduced releaser xerogel based on the controlled nitric oxide donor trans-[Ru(NO)CI(cyclam)](PF6)(2) (cyclam=1,4,8, 11-tetraazacyclotetradecane). Journal of Colloid and Interface Science, v. 300, n. 2, p. 543-552, 15-8-2006.

Fukuto, J.M.;Ignarro, L.J.; "In vivo aspects of nitric oxide (NO) chemistry: Does peroxynitrite (-OONO) play a major role in cytotoxicity?", Accounts of Chemical Research, 30(4), 149-152, 1997.

GANS, P., SABATINI, A., SACCONI, L. Infrared Spectra and Bonding in Transition Metal Nitrosyl Complexes. Inorganic Chemistry, v. 5, n. 11, p. 1877-&, 1966.

GIGLMEIER, H., KERSCHER, T., KLUFERS, P., SCHANIEL, D., WOIKE, T. Nitricoxide photorelease and photoinduced linkage isomerism on solid [Ru(NO)(terpy)(L)]BPh4 (L = glycolate dianion). Dalton Transactions, n. 42, p. 9113-9116, 2009.

GODWIN, J. B., MEYER, T. J. Preparation of Ruthenium Nitrosyl Complexes Containing 2,2'-Bipyridine and 1,10-Phenanthroline. Inorganic Chemistry, v. 10, n. 3, p. 471-&, 1971.

GORELSKY, S. I., DA SILVA, S. C., LEVER, A. B. P., FRANCO, D. W. Electronic spectra of trans-[Ru(NH3)(4)(L)NO](3+/2+) complexes. Inorganica Chimica Acta, v. 300, p. 698-708, 30-4-2000.

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.

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

JOHNSON, D. A., PASHMAN, K. A. Low-Temperature Transients in Solid-State Photochemical Linkage Isomerization of [Co(Nh3)5No2]Cl2. Inorganic & Nuclear Chemistry Letters, v. 11, n. 1, p. 23-28, 1975.

KEENE, F. R., SALMON, D. J., WALSH, J. L., ABRUNA, H. D., MEYER, T. J. Oxidation of the Ligand in Nitro Complexes of Ruthenium(Iii). Inorganic Chemistry, v. 19, n. 7, p. 1896-1903, 1980.

KOVALEVSKY, A. Y., KING, G., BAGLEY, K. A., COPPENS, P. Photoinduced oxygen transfer and double-linkage isomerism in a cis-(NO)(NO2) transition-metal complex by photocrystallography, FT-IR spectroscopy and DFT calculations. Chemistry-A European Journal, v. 11, n. 24, p. 7254-7264, 9-12-2005.

LEE, J., KOVALEVSKY, A. Y., NOVOZHILOVA, I. V., BAGLEY, K. A., COPPENS, P., RICHTER-ADDO, G. B. Single- and double-linkage isomerism in a six-coordinate iron porphyrin containing nitrosyl and nitro ligands. Journal of the American Chemical Society, v. 126, n. 23, p. 7180-7181, 16-6-2004.

LOPES, L. M. F., GARCIA, A. R., FIDALGO, A., ILHARCO, L. M. Encapsulation of Ruthenium Nitrosylnitrate and DNA Purines in Nanostructured Sol-Gel Silica Matrices. Langmuir, v. 25, n. 17, p. 10243-10250, 1-9-2009.

LYNCH, M. S., CHENG, M., VAN KUIKEN, B. E., KHALIL, M. Probing the Photoinduced Metal-Nitrosyl Linkage Isomerism of Sodium Nitroprusside in Solution Using Transient Infrared Spectroscopy. Journal of the American Chemical Society, v. 133, n. 14, p. 5255-5262, 13-4-2011.

MANI, G., FELDMAN, M. D., PATEL, D., AGRAWAL, C. M. Coronary stents: A materials perspective. Biomaterials, v. 28, n. 9, p. 1689-1710, 2007.

MASCHARAK, P. K. NO- and CO-donors: An emerging class of pharmaceuticals in current medicine. Indian Journal of Chemistry Section A-Inorganic Bio-Inorganic Physical Theoretical & Analytical Chemistry, v. 51, n. 1-2, p. 99-107, 2012.

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.

MURO-SMALL, M. L., YARNELL, J. E., MCCUSKER, C. E., CASTELLANO, F. N. Spectroscopy and Photophysics in Cyclometalated Rull-Bis(bipyridyl) Complexes. European Journal of Inorganic Chemistry, n. 25, p. 4004-4011, 2012.

MURPHY, W. R., TAKEUCHI, K., BARLEY, M. H., MEYER, T. J. Mechanism of Reduction of Bound Nitrite to Ammonia. Inorganic Chemistry, v. 25, n. 7, p. 1041-1053, 26-3-1986.

MURTAGH, M. T., SHAHRIARI, M. R., KRIHAK, M. A study of the effects of organic modification and processing technique on the luminescence quenching behavior of sol-gel oxygen sensors based on a Ru(II) complex. Chemistry of Materials, v. 10, n. 12, p. 3862-3869, 1998.
NAGAO, H., NISHIMURA, H., FUNATO, H., ICHIKAWA, Y., HOWELL, F. S., MUKAIDA, M., KAKIHANA, H. Synthesis, Properties, and Molecular-Structure of Trans-Chloronitrosylbis(2,2'-Bipyridine)Ruthenium(2+) - Trans and Cis Isomer Characteristics Compared. Inorganic Chemistry, v. 28, n. 21, p. 3955-3959, 18-10-1989.

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.

OOYAMA, D., NAGAO, N., NAGAO, H., MIURA, Y., HASEGAWA, A., ANDO, K., HOWELL, F. S., MUKAIDA, M., TANAKA, K. Redox-Induced and Thermally-Induced Nitro-Nitrito Linkage Isomerizations of Ruthenium(Ii) Complexes Having Nitrosyl As A Spectator Ligand. Inorganic Chemistry, v. 34, n. 24, p. 6024-6033, 22-11-1995.

PADMAJA, S., HUIE, R. E. The Reaction of Nitric-Oxide with Organic Peroxyl Radicals. Biochemical and Biophysical Research Communications, v. 195, n. 2, p. 539-544, 15-9-1993.

PARANHOS, Rafael Rodrigo Garofalo; LOPEZ-RICHARD, Victor; PIZANI, Paulo Sergio. Lâmpada de Hg para experimentos e demonstrações de física moderna: introdução ao efeito fotoelétrico e outros tópicos. **Rev. Bras. Ensino Fís.**, São Paulo, v. 30, n. 4, Dec. 2008.

PROTTI, S., RAULIN, K., CRISTINI, O., KINOWSKI, C., TURRELL, S., MEZZETTI, A. Wavelength shifting systems based on flavonols and their metal complexes encapsulated by post-doping in porous SiO2 xerogel matrices. Journal of Molecular Structure, v. 993, n. 1-3, p. 485-490, 3-5-2011.

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

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.

ROSE, M. J., MASCHARAK, P. K. Photoactive ruthenium nitrosyls: Effects of light and potential application as NO donors. Coordination Chemistry Reviews, v. 252, n. 18-20, p. 2093-2114, 2008.

ROSE, M. J., PATRA, A. K., OLMSTEAD, M. M., MASCHARAK, P. K. Structural and spectroscopic evidence for linkage isomerism of bound nitrite in a {Fe-NO}(6) nitrosyl derived from a tetradentate dicarboxamide ligand: More parallels between heme and non-heme systems. Inorganica Chimica Acta, v. 363, n. 12, p. 2715-2719, 15-10-2010.

RUBIO, F., RUBIO, J., OTEO, J. L. A FT-IR study of the hydrolysis of tetraethylorthosilicate (TEOS). Spectroscopy Letters, v. 31, n. 1, p. 199-219, 1998.

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., DE LIMA, R. G., TEDESCO, A. C., DA SILVA, R. S. Photoinduced NO release by visible light irradiation from pyrazi-bridged nitrosyl ruthenium complexes. Journal of the American Chemical Society, v. 125, n. 48, p. 14718-14719, 3-12-2003.

SEVERINVANTILT, M. M. E., OOMEN, E. W. J. L. The Incorporation of Rhodamine-B in Silica Sol-Gel Layers. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 159, n. 1-2, p. 38-48, 1993. SILVA, D. D., CERCHIARO, G., HONORIO, K. M. Pathophysiologic Relationships Between Oxidative Stress and Atherosclerosis. Quimica Nova, v. 34, n. 2, p. 300-305, 2011.

SILVA, F. O. N., CANDIDO, M. C. L., HOLANDA, A. K. M., DIOGENES, I. C. N., SOUSA, E. H. S., LOPES, L. G. F. Mechanism and biological implications of the NO release of cis-[Ru(bpy)(2)L(NO)](n+) complexes: A key role of physiological thiols. Journal of Inorganic Biochemistry, v. 105, n. 5, p. 624-629, 2011.

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.

TAHRI, Z., LEPSKI, R., HSIEH, K. Y., BENDEIF, E. E., PILLET, S., DURAND, P., WOIKE, T., SCHANIEL, D. Properties of metastable linkage NO isomers in Na-2[Fe(CN)(5)NO]center dot 2H(2)O incorporated in mesopores of silica xerogels. Physical Chemistry Chemical Physics, v. 14, n. 11, p. 3775-3781, 2012.

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., 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.

THORNTON, D. A., WATKINS, G. M. A Full Vibrational Assignment (4000-50Cm-1) of 1,10-Phenanthroline and Its Perdeuterated Analog. Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v. 47, n. 8, p. 1085-1096, 1991.

TORSONI, A. S., DE BARROS, B. F., TOLEDO, J. C., HAUN, M., KRIEGER, M. H., TFOUNI, E., FRANCO, D. W. Hypotensive properties and acute toxicity of trans-[Ru(NH3)(4)P(OEt)(3)(NO)](PF6)(3), a new nitric oxide donor. Nitric Oxide-Biology and Chemistry, v. 6, n. 3, p. 247-254, 2002. VANIN, A. F. Dinitrosyl iron complexes with thiolate ligands: Physico-chemistry, biochemistry and physiology. Nitric Oxide-Biology and Chemistry, v. 21, n. 1, p. 1-13, 1-8-2009.

VERTAMATTI, A. G. C. Efeitos de complexos de rutênio com ligante nitrosilo em anéis de aorta com e sem endotélio isoladas de ratos. Dissertação. UNICAMP. Campinas.2012.

WACHTLER, M., GUTHMULLER, J., GONZALEZ, L., DIETZEK, B. Analysis and characterization of coordination compounds by resonance Raman spectroscopy. Coordination Chemistry Reviews, v. 256, n. 15-16, p. 1479-1508, 2012.

WILLIAMS, D.L.H. Nitrosation Reactions and the Chemistry of Nitric Oxide. USA, 2004.

WEIDEMANN, M., SIEVERTSEN, S., HOMBORG, H. Synthesis and properties of (acido)(nitrosyl)phthalocyaninato(2-)ruthenium. Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie, v. 624, n. 5, p. 909-918, 1998.

ZANGL, A., KLUFERS, P., SCHANIEL, D., WOIKE, T. Photoinduced linkage isomerism of {RuNO}(6) complexes with bioligands and related chelators. Dalton Transactions, n. 6, p. 1034-1045, 2009.

ZAWADA, K., BUKOWSKA, J. An interaction of 1,10-phenantroline with the copper electrode in neutral and acidic aqueous solutions: a surface enhanced Raman scattering study. Journal of Molecular Structure, v. 555, p. 425-432, 28-11-2000.

ZAWADA, K., BUKOWSKA, J. An interaction of 1,10-phenantroline with the copper electrode in neutral and acidic aqueous solutions: a surface enhanced Raman scattering study. Journal of Molecular Structure, v. 555, p. 425-432, 28-11-2000.