



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**MILLENA PEREIRA FERREIRA**

**COMPLEXO *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(1,4-dt)L](PF<sub>6</sub>)<sub>x</sub>, L=NO OU Cl: SÍNTESE,  
CARACTERIZAÇÃO, FORMAÇÃO DE MONOCAMADA SOBRE OURO E  
POTENCIAL APLICAÇÃO EM LIBERAÇÃO CONTROLADA DE ÓXIDO  
NÍTRICO**

**FORTALEZA  
2017**

MILLENA PEREIRA FERREIRA

COMPLEXO *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(1,4-dt)L](PF<sub>6</sub>)<sub>x</sub>, L=NO OU Cl<sup>-</sup>: SÍNTESE,  
CARACTERIZAÇÃO, FORMAÇÃO DE MONOCAMADA SOBRE OURO E  
POTENCIAL APLICAÇÃO EM LIBERAÇÃO CONTROLADA DE ÓXIDO NÍTRICO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Tércio de Freitas Paulo

FORTALEZA  
2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- F442c Ferreira, Millena Pereira.  
Complexo cis-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(1,4-dt)L](PF<sub>6</sub>)X, L=NO ou Cl-: síntese, caracterização, formação de monocamada sobre ouro e potencial aplicação em liberação controlada de óxido nítrico / Millena Pereira Ferreira. – 2017.  
80 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2017.  
Orientação: Prof. Dr. Tércio de Freitas Paulo.
1. Óxido nítrico. I. Título.

CDD 540

---

MILLENA PEREIRA FERREIRA

COMPLEXO *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(1,4-dt)L](PF<sub>6</sub>)<sub>x</sub>, L=NO OU Cl<sup>-</sup>: SÍNTESE,  
CARACTERIZAÇÃO, FORMAÇÃO DE MONOCAMADA SOBRE OURO E  
POTENCIAL APLICAÇÃO EM LIBERAÇÃO CONTROLADA DE ÓXIDO NÍTRICO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química Inorgânica.

Aprovada em: \_\_\_ / \_\_\_ / \_\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Tércio de Freitas Paulo (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Eduardo Henrique Silva de Sousa  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Pedro de Lima Neto  
Universidade Estadual do Ceará (UFC)

Dedico este trabalho primeiramente à Deus por ser essencial em minha vida e a todos da minha família que sempre me apoiaram e acreditaram em mim, especialmente à minha mãe que não mediu esforços para que eu chegasse até essa etapa da minha vida.

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Tércio de Freitas Paulo, pela orientação, confiança, incentivo e dedicação que tornou possível a realização deste trabalho.

À Prof<sup>a</sup>. Dra. Izaura Cirino Nogueira Diógenes, pela orientação e apoio.

Ao Dr. Dieric dos Santos Abreu pela colaboração e participação neste trabalho, e também pela ajuda, ensinamentos, incentivo e amizade durante este período.

Ao aluno de doutorado Wallysson Gomes Pereira pela colaboração e apoio.

À todos os amigos da bioinorgânica que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho, pela amizade, ensinamentos, apoio nos momentos difíceis e os momentos de descontração.

À minha mãe por todo o incentivo, apoio, por me fazer acreditar em mim e nunca me deixar desanimar.

À todos da minha família pelo carinho, confiança e apoio.

À CAPES, pelo financiamento.

À todos que contribuíram de alguma forma para este trabalho, meu muito obrigada!

## RESUMO

Neste trabalho, o complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(Cl)(1,4-dt)]PF<sub>6</sub> sendo 1,4-dt = 1,4-ditiano e bpy = 2,2-bipiridina, foi sintetizado e caracterizado por meio de técnicas espectroscópicas vibracionais, eletrônicas e medidas eletroquímicas. Os resultados obtidos indicam que o complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(Cl)1,4-dt]<sup>+</sup> foi sintetizado com satisfatório grau de pureza e que o ligante 1,4-dt confere uma maior estabilidade ao centro metálico no estado reduzido devido ao efeito de retrodoação, em comparação ao precursor *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>]. Os espectros de RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C sugerem que o ligante 1,4-dt está coordenado por apenas um átomo de enxofre e há apenas um ligante 1,4-dt na esfera de coordenação do metal. O ligante 1,4-dt permitiu que este complexo adsorva em substratos de ouro. Para atestar a formação da monocamada do complexo foram realizados estudos utilizando as técnicas Raman intensificado por superfície (SERS – *surface enhanced Raman scattering*) e impedância eletroquímica, as quais indicaram que o íon complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(Cl)1,4-dt]<sup>+</sup> adsorve espontaneamente sobre superfície de ouro, formando uma monocamada do complexo, através do átomo de enxofre do ligante 1,4-dt e que a saturação da superfície ocorre após aproximadamente 60 min de modificação. Os resultados de SERS confirmam a estrutura proposta para o complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(Cl)1,4-dt]<sup>+</sup> adsorvido no ouro. O estudo de interação da monocamada Au/[Ru(bpy)<sub>2</sub>(Cl)(1,4-dt)]<sup>+</sup> com o NO por meio da técnica eletroquímica de voltametria cíclica não apresentou respostas de coordenação do NO. Assim, foi realizado a síntese e caracterização do complexo *cis*- [Ru(bpy)<sub>2</sub>(1,4-dt)NO](PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub>, bem como a formação da monocamada Au/[Ru(bpy)<sub>2</sub>(1,4-dt)NO]<sup>3+</sup> e os estudos de liberação de NO pela técnica de SECM indicam que a molécula é liberada da superfície por aplicação de potencial.

**Palavras-chave:** Complexos de rutênio. Monocamada automontada. Óxido nítrico.

## ABSTRACT

In this work, the *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(Cl)(1,4-dt)]PF<sub>6</sub> complex where 1,4-dt = 1,4-dithiane and bpy = 2,2-bipyridine, was synthesized and characterized by means of vibrational spectroscopic techniques, electronic and electrochemical measurements. The results indicated that the *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(Cl)1,4-dt]<sup>+</sup> complex was synthesized with a satisfactory degree of purity and that the 1,4-dt linker confers greater stability to the reduced state metal center due to the  $\pi$ -backbonding effect, compared to the *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>] precursor complex. <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra suggest that the 1,4-dt is coordinated by only one sulfur atom and there is only one 1,4-dt ligand in the ion sphere of the metal. The 1,4-dt ligand allowed this complex to adsorb on gold substrates. Aiming to verify the monolayer formation of the complex, studies using Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) and electrochemical impedance techniques were carried out. The results indicated that the *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(Cl)(1,4-dt)]<sup>+</sup> complex ion adsorbs spontaneously on the gold surface, forming the complex monolayer, through the sulfur atom of the 1,4-dt. Additionally, surface saturation is reached after ca. 60 min. The SERS results confirm the proposed structure for the *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(Cl)(1,4-dt)]<sup>+</sup> complex adsorbed on gold. The interaction study of the monolayer Au/[Ru(bpy)<sub>2</sub>(Cl)(1,4-dt)]<sup>+</sup> with NO by electrochemical cyclic voltammetry technique did not present NO coordination responses. Thus, the synthesis and characterization of the *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(1,4-dt)NO](PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub> complex, as well as the formation of monolayer Au/[Ru(bpy)<sub>2</sub>(1,4-dt) NO]<sup>3+</sup> and the NO release studies by the SECM technique indicate that NO molecule is released from the surface of potential application.

**Keywords:** Ruthenium complexes. Self-assembled monolayer. Nitric oxide.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Complexos bipyridínicos de Rutênio e seus diferentes ligantes e aplicações.	15
Figura 2	– Diagrama de orbitais moleculares para o NO <sup>+</sup> calculado por DFT/B3LYP/31G(d).....	16
Figura 3	– Representação esquemática das funções fisiológicas do NO.....	17
Figura 4	– Síntese de NO e L-Citrulina a partir da L-Arginina catalisada pelas isoformas NOS.....	18
Figura 5	– Modelo ilustrativo de uma monocamada automontada sobre superfície sólida.....	20
Figura 6	– Ilustração do processo de adsorção de moléculas sobre a superfície de ouro.....	21
Figura 7	– Algumas aplicações de monocamadas automontadas de complexos.....	22
Figura 8	– Ilustração da coordenação de NO e liberação a partir das monocamadas.....	23
Figura 9	– Voltamograma cíclico para o eletrodo de ouro limpo.....	31
Figura 10	– (A) Voltamograma cíclico normalizado à 20 mV s <sup>-1</sup> do microeletrodo de platina (r=12,5 μm) e (B) Curvas de aproximação experimental, simulada da TIP ao substrato (OCP) e teóricas para as respostas de retroalimentação puramente positiva e negativa de uma solução de FcMeOH 1,0 mmol L <sup>-1</sup> em KF 0,10 mol L <sup>-1</sup> .....	34
Figura 11	– Estruturas dos íons complexos <i>cis</i> -[Ru(bpy) <sub>2</sub> (Cl)(1,4-dt)] <sup>+</sup> , <i>cis</i> - [Ru(bpy) <sub>2</sub> (Cl) <sub>2</sub> ] e <i>cis</i> -[Ru(OH <sub>2</sub> )(bpy) <sub>2</sub> (1,4-dt)] <sup>+</sup> (Ru-1,4dt).....	37
Figura 12	– Espectro vibracional na região do infravermelho experimental disperso em pastilha de KBr e os correspondentes espectros calculados por DFT dos complexos Ru-1,4-dt, Ru-OH <sub>2</sub> e Ru-Cl.....	38
Figura 13	– Espectro Raman experimental e os correspondentes espectros simulados por DFT para os complexos Ru-1,4-dt, Ru-OH <sub>2</sub> e Ru-Cl. Radiação excitante λ <sub>o</sub> = 785 nm.....	39

Figura 14	– Espectro de absorção eletrônica na região do UV-Vis em água e os correspondentes espectros simulados por TD-DFT para os complexos Ru – OH <sub>2</sub> , Ru–1,4-dt e Ru–Cl.....	41
Figura 15	– Espectros eletrônicos na região do UV-Vis do íon complexo Ru-Cl obtidos em diferentes solventes [Ru–Cl]= 2,1x10 <sup>-5</sup> mol L <sup>1</sup> .....	42
Figura 16	– Representações dos orbitais moleculares selecionados do complexo Ru–Cl.	43
Figura 17	– Voltamograma cíclico para o eletrodo de carbono vítreo na presença de solução aquosa saturada do íon complexo Ru-Cl .....	44
Figura 18	– Voltamograma cíclico para o eletrodo de carbono vítreo na presença do íon complexo Ru-Cl em acetonitrila contendo PTBA 0,10 mol L <sup>-1</sup> .....	45
Figura 19	– Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de <sup>1</sup> H para o íon complexo Ru-Cl em acetona deuterada.....	47
Figura 20	– Espectro bidimensional COSY para o íon complexo Ru-Cl em acetona deuterada.....	47
Figura 21	– Espectro de RMN de <sup>13</sup> C para o complexo Ru–Cl em acetona deuterada.....	48
Figura 22	– Espectro Raman normal e SERS ex situ do complexo Ru-Cl no estado sólido e adsorvido sobre Au, respectivamente. λ <sub>o</sub> =785 nm.....	50
Figura 23	– Gráfico de Bode para o sistema Au/SAM/eletrólito em diferentes tempos de imersão do eletrodo na solução contendo o complexo Ru-Cl.....	51
Figura 24	– Gráfico do ângulo de fase em função do tempo de imersão do eletrodo na solução contendo o complexo Ru-Cl.....	51
Figura 25	– Voltamograma cíclico para o eletrodo de Au limpo imerso na solução de tampão PBS 0,1 mol L <sup>-1</sup> e da monocamada do complexo Ru-Cl previamente imerso na solução saturada de NO.....	53
Figura 26	– Diferentes formas de coordenação do NO ao centro metálico.....	54
Figura 27	– Espectro vibracional na região do infravermelho experimental do complexo <i>cis</i> -[Ru(bpy) <sub>2</sub> (1,4dt)NO](PF <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> em pastilha de KBr e o correspondente espectro simulado por DFT.....	55

Figura 28	– Espectro de absorção na região do UV-Vis do íon complexo <i>cis</i> - [Ru(bpy) <sub>2</sub> (1,4-dt)NO] <sup>3+</sup> em solução de NaTFA 0,1 mol L <sup>-1</sup> , pH = 2.....	56
Figura 29	– Espectros de absorção na região do UV-Vis dos <i>cis</i> -[Ru(bpy) <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ], <i>cis</i> - [Ru(bpy) <sub>2</sub> (1,4-dt)NO <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> e do complexo final <i>cis</i> -[Ru(bpy) <sub>2</sub> (1,4-dt)NO] <sup>3+</sup> em solução de NaTFA 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	58
Figura 30	– Voltamograma cíclico para o eletrodo de carbono na presença do íon complexo <i>cis</i> -[Ru(bpy) <sub>2</sub> (1,4-dt)NO] <sup>3+</sup> em solução de NaTFA 0,1 mol L <sup>-1</sup> pH=2.....	59
Figura 31	– Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de <sup>1</sup> H para o íon complexo <i>cis</i> -[Ru(bpy) <sub>2</sub> (1,4-dt)NO] <sup>3+</sup> em DMSO deuterado.....	60
Figura 32	– Espectro bidimensional COSY para o íon complexo <i>cis</i> -[Ru(bpy) <sub>2</sub> (1,4- dt)NO] <sup>3+</sup> em DMSO deuterado.....	61
Figura 33	– Representação ilustrativa do modo SG/TC aplicado à detecção de NO liberado pela redução da SAM do complexo <i>cis</i> -[Ru(bpy) <sub>2</sub> (1,4-dt)NO] <sup>3+</sup> sobre ouro.....	62
Figura 34	– SG/TC para detecção de NO na TIP. Eletrólise à potencial controlado da SAM de <i>cis</i> -[Ru(bpy) <sub>2</sub> (1,4-dt)NO] <sup>3+</sup> sobre ouro. (B) Voltametria cíclica da TIP à 0,20 V s <sup>-1</sup> em uma solução eletrolítica de KF 0,10 mol L <sup>-1</sup> . Distância TIP-Substrato = 1,0 μm.....	62

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	–	Procedência e pureza dos reagentes utilizados.....	26
Tabela 2	–	Atribuição das bandas de infravermelho dos complexos Ru-1,4dt,Ru-OH <sub>2</sub> e Ru-Cl.....	40
Tabela 3	–	Atribuição das bandas do complexo Ru-Cl em diferentes solventes.....	43
Tabela 4	–	Valores dos parâmetros eletroquímicos para o complexo Ru-Cl em solução de acetonitrila contendo PTBA 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	46
Tabela 5	–	Resultado da análise elementar do complexo Ru-Cl.....	49
Tabela 6	–	Tentativa de atribuição do complexo <i>cis</i> -[Ru(bpy) <sub>2</sub> (1,4-dt)NO](PF <sub>6</sub> ) <sup>3</sup> .....	55
Tabela 7	–	Atribuição das bandas do UV-Vis do complexo <i>cis</i> -[Ru(bpy) <sub>2</sub> (1,4- dt)NO] <sup>3+</sup> .....	57

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	14
1.1	Complexos polipiridínicos de rutênio.....	14
1.2	Óxido nítrico.....	16
1.3	Monocamadas Automontadas.....	20
2	OBJETIVOS.....	25
3	PARTE EXPERIMENTAL E TEÓRICA.....	26
3.1	Reagentes e soluções.....	26
3.2	Síntese dos complexos.....	27
3.2.1	<i>Síntese do complexo cis-[Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]</i> .....	27
3.2.2	<i>Síntese do complexo cis-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(Cl)(1,4-dt)](PF<sub>6</sub>)</i> .....	27
3.2.3	<i>Síntese do complexo cis-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(NO)<sub>2</sub>]</i> .....	28
3.2.4	<i>Síntese do complexo cis-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(NO)NO<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub></i> .....	28
3.2.5	<i>Síntese do complexo cis-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(1,4-dt)NO<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub></i> .....	28
3.2.6	<i>Síntese do complexo cis-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(1,4-dt)NO](PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub></i> .....	28
3.3	Caracterização dos complexos.....	29
3.3.1	<i>Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e do visível (UV-Vis)</i> .....	29
3.3.2	<i>Espectroscopia vibracional na região do infravermelho</i> .....	29
3.3.3	<i>Espectroscopia Raman</i> .....	29
3.3.4	<i>Medidas eletroquímicas</i> .....	29
3.3.5	<i>Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C</i> .....	30
3.4	Formação da monocamada do complexo cis-[Ru(bpy) <sub>2</sub> (Cl)(1,4-dt)] <sup>+</sup> sobre ouro policristalino.....	31
3.4.1	<i>Pré-tratamento do eletrodo de ouro policristalino</i> .....	31
3.4.2	<i>Formação da monocamada</i> .....	32
3.5	Caracterização das monocamadas de sobre ouro policristalino.....	32
3.5.1	<i>Surface Enhanced Raman Scattering – SERS</i> .....	32
3.5.2	<i>Impedância Eletroquímica</i> .....	32
3.6	Estudos de interação da monocamada dos complexos cis- [Ru(bpy) <sub>2</sub> (Cl)(1,4-dt)] <sup>+</sup> e cis-[Ru(bpy) <sub>2</sub> (1,4-dt)NO] <sup>3+</sup> com NO.....	33
3.6.1	<i>Detecção de NO por voltametria</i> .....	33
3.6.2	<i>Detecção de NO via Microscopia de varredura eletroquímica</i> .....	33

3.6.3	<i>Caracterização e posicionamento da TIP sobre o substrato de ouro</i>	34
3.7	Cálculos teóricos.....	35
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	37
4.1	<b>Caracterização do Complexo <i>cis</i>-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(Cl)1,4-dt](PF<sub>6</sub>)</b> .....	38
4.1.1	<i>Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho e RAMAN</i> .....	38
4.1.2	<i>Espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis</i> .....	40
4.1.3	<i>Eletroquímica</i> .....	44
4.1.4	<i>Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C</i> .....	46
4.1.5	<i>Análise Elementar</i> .....	49
4.2	<b>Caracterização da monocamada do complexo <i>cis</i>-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(Cl)(1,4-dt)]<sup>+</sup></b> ..	49
4.2.1	<i>Espectroscopia SERS</i> .....	49
4.2.2	<i>Impedância Eletroquímica</i> .....	50
4.3	<b>Estudo de Interação da monocamada do complexo com NO</b> .....	52
4.4	<b>Caracterização do complexo <i>cis</i>-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(1,4-dt)NO](PF<sub>6</sub>)<sup>3</sup></b> .....	53
4.4.1	<i>Espectroscopia vibracional na região do infravermelho</i> .....	54
4.4.2	<i>Espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis</i> .....	56
4.4.3	<i>Eletroquímica</i> .....	58
4.4.4	<i>Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de <sup>1</sup>H e COSY</i> .....	59
4.5	<b>Estudos de Liberação de NO via SECM</b> .....	61
4.5.1	<i>Liberação de NO</i> .....	61
5	<b>CONCLUSÃO</b> .....	64
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	65
	<b>APÊNDICE A-CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS</b> .....	71

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Complexos polipiridínicos de rutênio

Os complexos polipiridínicos de rutênio(II) e seus derivados têm sido bastante estudados.<sup>1-4</sup> O grande interesse por esses compostos é devido às suas características, tais como, estabilidade química, propriedades redox, reatividade do estado excitado, emissão luminescente e tempo de vida do estado excitado.<sup>5</sup> Tais propriedades são as causas das extensas aplicações envolvendo esses complexos como dispositivos moleculares, modificação de eletrodo, sensores e interações com ácidos nucleicos e biomoléculas.<sup>4-8</sup>

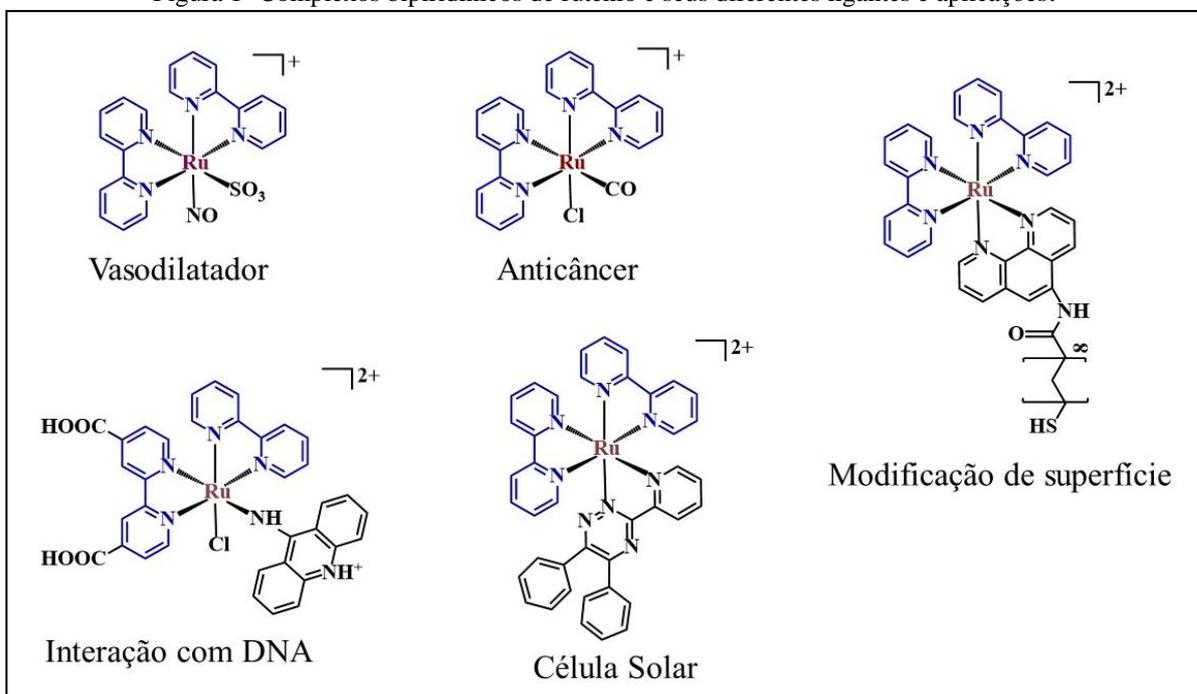
O mais comum e mais estudado membro desta família de complexos é o  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (bpy = 2,2-bipiridina), que pode ser dissolvido em uma variedade de solventes (de diclorometano até água, dependendo da concentração)<sup>7</sup>, é muito estável, apresentando uma configuração  $d^6$  de baixo spin e ligantes quelantes bpy que possuem orbitais  $\sigma$ -doadores e  $\pi$ -receptores que contribuem para a estabilidade do complexo por meio do efeito de retrodoação.<sup>9</sup> Apresenta uma banda de absorção intensa centradas no ligantes bipiridínicos na região espectral do ultravioleta (UV), e uma banda intensa na região do visível, atribuída a transições de transferência de carga metal-ligante (MLCT- *metal-to-ligand charge transfer*) com máximo de absorção em 450 nm.<sup>7,10,11</sup> Em solução e temperatura ambiente,  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  tem também um comportamento eletroquímico característico, onde apresenta processos redox reversíveis ou *quasi-reversíveis* para o centro metálico e para os ligantes bipiridínicos, consistindo em um processo de oxidação centrado no metal e processos de redução centrado nos ligantes.<sup>7</sup>

As propriedades eletrônica e redox de complexos bipiridínicos de rutênio (II) no entanto, podem ser ajustadas pela mudança dos ligantes substituintes.<sup>7</sup> Por exemplo, a presença de substituintes (doadores ou retiradores de elétrons) podem alterar a densidade eletrônica no centro metálico e conseqüentemente, a energia da transição MLCT, bem como o potencial redox do complexo.<sup>1,12</sup> Para complexos do tipo *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{LX}]^{2+}$ , onde L e X são ligantes monodentados, as propriedades dos estados excitados e fundamental podem ser sistematicamente variadas por uma grande variedade de ligantes<sup>2</sup> de acordo com a aplicação que se deseja utilizar, como pode ser observado na Figura 1.

Silva e colaboradores<sup>13</sup> realizou a síntese do complexo *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{SO}_3)(\text{NO})]^+$  e o estudou como um potencial doador de óxido nítrico (NO), o qual tem efeito vasodilatador e pode ser usado para liberar NO por indução luminosa ou eletroquímica. Complexos

carbonílicos de rutênio como  $cis$ -[Ru(bpy)<sub>2</sub>(CO)Cl]<sup>+</sup> são fotoativos e podem atuar como drogas anticâncer.<sup>14</sup> O complexo  $cis$ -[Ru(dcbH2)(bpy)(9AA)Cl]<sup>2+</sup> com um dos ligantes bipyridínicos modificados com carboxilas tem sido estudados como sensibilizadores para células solares.<sup>15</sup> O complexo bipyridínico de rutênio  $cis$ -[Ru(bpy)<sub>2</sub>(ptdb)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> com o ligante bidentado e assimétrico 3-(pyridine-2-yl)-5,6-diphenyl-as-triazine (ptdb) liga-se ao DNA em um modo de intercalação.<sup>16</sup> Além desses, complexos bipyridínicos com ligantes sulfurados, podem interagir com a superfície de um eletrodo de ouro por adsorção, recobrando essa superfície e proporcionando-a novas propriedades.<sup>6</sup>

Figura 1- Complexos bipyridínicos de rutênio e seus diferentes ligantes e aplicações.



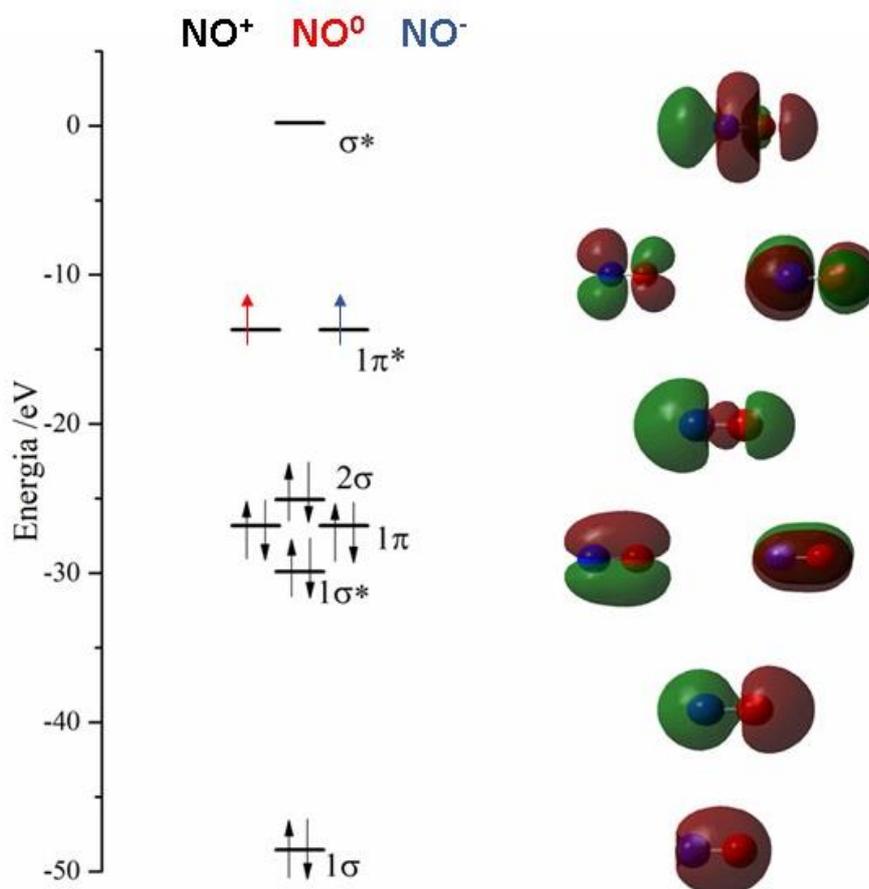
Fonte: Elaborada pelo Autor

O uso desses complexos de rutênio(II) tem se apresentado como uma boa alternativa farmacológica aos complexos de platina  $cis$ -[Pt(NH)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>], cujo modos de ação<sup>8</sup> no tratamento de câncer encontra-se razoavelmente bem estabelecidos.<sup>17</sup> Os complexos de Ru(II) têm apresentado bons resultados em estudos clínicos e menores efeitos indesejados,<sup>18</sup> além de apresentarem estruturas tridimensionais onde cada um dos ligantes pode ser alterado para modificar a estrutura do complexo incrementando o número de opções a serem testados.<sup>19</sup>

## 1.2 Óxido nítrico

O óxido nítrico (NO) é uma molécula gasosa simples, habitualmente encontrada no ar atmosférico em pequenas quantidades, altamente tóxico devido ao elétron desemparelhado no orbital molecular  $\pi^*$  que o torna um agente químico altamente reativo, reagindo facilmente com oxigênio, radical superóxido e metais de transição. É um gás incolor, e constitui uma das menores e mais simples moléculas biossintetizadas no corpo humano que, no entanto, possui habilidade de se difundir livremente através de membranas de células. Apresenta moderada solubilidade em água ( $1,9 \text{ mmol L}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ ) e quando diluído, o NO tem um tempo de meia vida considerado muito pequeno (menos de 10 segundos) devido à sua rápida oxidação a nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) e nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ).<sup>20,21</sup> A Figura 2 ilustra o diagrama de orbitais moleculares representativo do NO e para suas forma oxidada e reduzida.

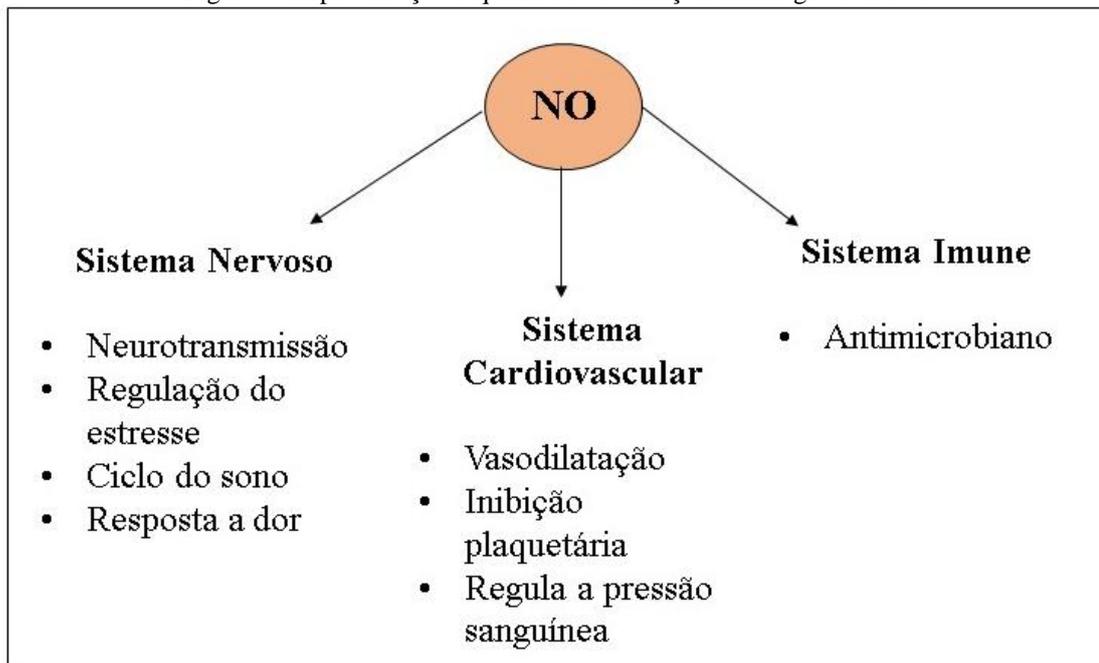
Figura 2- Diagrama de orbitais moleculares para o  $\text{NO}^+$  calculado por DFT/B3LYP/6-31G(d).



Fonte: Elaborado pelo Autor

O NO já foi considerado apenas como uma substância tóxica, porém, nas últimas décadas percebeu-se que este é um dos mais importantes mediadores de processos intra e extracelulares e apresenta grande escala de funções no sistema cardiovascular, nervoso e imune (Figura 3). Além disso, é considerado um representante biologicamente importante como sendo fator de relaxamento derivado do endotélio.<sup>20,22</sup> No ano de 1992, o NO foi escolhido como a molécula do ano pela revista *Science*, o que ilustra a sua importância e destaque científico.<sup>23</sup>

Figura 3- Representação esquemática das funções fisiológicas do NO.



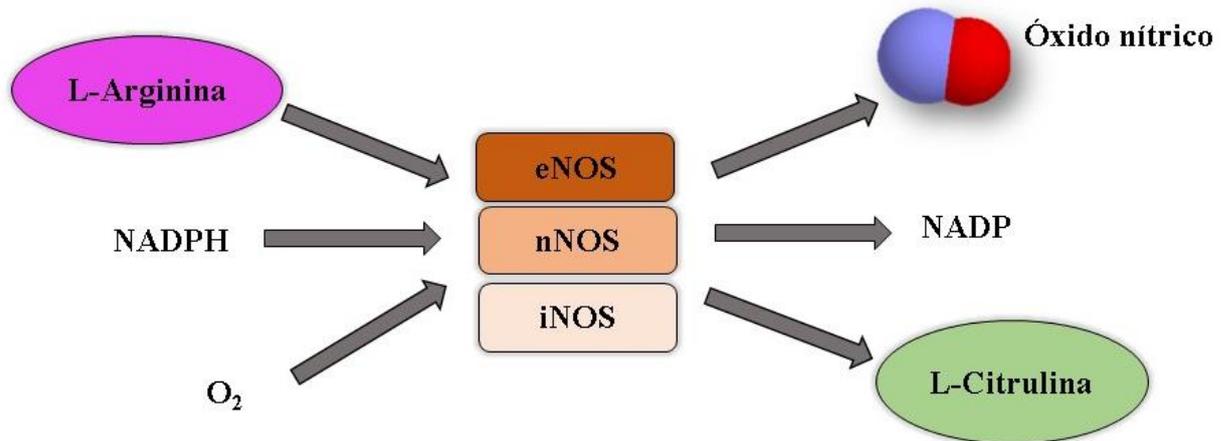
Fonte: Adaptado da referência <sup>24</sup>

No organismo, o NO é produzido em diferentes tipos de células por três isoformas de NO sintetase (NOS), ou pode ser gerado também a partir da redução dos ânions inorgânicos nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) e nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) provenientes do consumo de alguns alimentos.<sup>25</sup> Todas as três isoformas produzem NO de maneira semelhante, onde ocorre a oxidação do aminoácido L-arginina na presença de vários cofatores, gerando quantidades equimolares de NO e L-citrulina.<sup>25</sup>

A Figura 4 ilustra a produção de NO à partir da L-Arginina catalisada pelas três principais formas de NOS: neuronal (nNOS), endotelial (eNOS) e indutível (iNOS). As isoformas nNOS e eNOS estão presentes em neurônios e células endoteliais e suas atividades são reguladas pelo influxo de cálcio intracelular ( $\text{Ca}^{2+}$ ), gerando concentrações de NO de pico ( $\text{pmol L}^{-1}$ ) a nanomolar ( $\text{nmol L}^{-1}$ ). Em contraste, a nNOS e eNOS, a expressão de iNOS em estados saudáveis estão ausentes, em vez disso a expressão ocorre em condições inflamatórias

por estímulos imunológicos ou microbiológicos, gerando altos níveis de NO em concentrações na escala de micromolar ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ).<sup>25, 26</sup> No sistema cardiovascular a expressão de iNOS tem sido associado com estados de doenças, bem como sua regulação positiva e aumento da ativação promove a produção de ONOO<sup>-</sup> e pode contribuir para a disfunção endotelial.<sup>27</sup>

Figura 4- Síntese de NO e L-citrulina a partir da L-Arginina catalisada pelas isoformas NOS.



Fonte: Adaptada da referência <sup>27</sup>

O NO tem funções biológicas e patológicas e seus efeitos são dependentes da concentração e dosagem, criando um papel complexo para a molécula no equilíbrio de processos opostos benéficos e patogênicos. Em células tumorais, por exemplo, baixas concentrações de NO promovem angiogênese, enquanto que altas concentrações promovem a apoptose celular.<sup>26</sup> Então, é necessário garantir uma grande quantidade de NO para causar a apoptose, porém é difícil controlar e restringir a reatividade de NO que é um radical livre. Assim, sua liberação controlada dentro de uma célula alvo pode ser uma maneira de destruir células de tumores malignos de forma efetiva.<sup>26</sup>

A mais importante propriedade do NO e a qual tem grande influência na química de seus complexos de metais de transição é a sua propriedade redox ativa em solução. A configuração eletrônica da molécula de NO, a qual apresenta um elétron desemparelhado em sua estrutura (Figura 2), explica a alta reatividade dessa molécula em se reduzir em regiões mais negativas, entre -0,5 á -1,4V (vs Ag/AgCl) dependendo do eletrodo, formando o íon nitrosil (NO<sup>-</sup>).<sup>28</sup>



Essa faixa de potencial muito negativa para a redução do NO tem a grande interferência do oxigênio. Em regiões mais positivas (tipicamente em torno de 0,8 V vs Ag/AgCl) o NO é oxidado para formar o íon nitrosônio (NO<sup>+</sup>).<sup>28</sup>



A oxidação do NO é um processo altamente dependente do pH da solução e a formação de NO<sup>+</sup> ocorre somente em altas concentrações de prótons (e baixa atividade da água). Em condições não muito ácidas, o produto da oxidação do NO é HNO<sub>2</sub>.<sup>29</sup>



Este produto pode se dissociar para formar o íon nitrito, o qual tem potencial de oxidação na mesma faixa do NO, e no entanto pode ser um interferente na detecção de NO por técnicas eletroquímicas, assim como o ácido ascórbico, a dopamina, o ácido úrico e o peróxido de hidrogênio.<sup>28</sup>

Um desafio presente nos estudos químicos do NO é o desenvolvimento de compostos que possam atuar como doadores e/ou receptores dessa espécie em sistemas biológicos, uma vez que essa molécula atua em uma diversidade de processos fisiológicos.

Esse desafio tem levado a um crescente interesse no desenvolvimento dos sistemas para detecção e quantificação de NO, principalmente em meio biológico. Um sensor ideal para ser utilizado *in vivo* deve possuir alta sensibilidade e seletividade, tempo de resposta rápido, independência do tipo de amostra biológica, estabilidade a longo prazo e tamanho miniaturizável.<sup>28</sup> Assim, eletrodos de ouro modificados com complexos bipiridínicos de rutênio, no entanto, podem ser úteis na detecção de NO, pois quando coordenado a um centro metálico como o rutênio, apresentam potencial redox muito menores do que quando livre, o que pode ser diferenciado dos interferentes supracitados.<sup>21</sup>

O aumento do interesse em empregar compostos que possam atuar como doadores de NO<sup>13, 30, 31</sup> é devido aos diversos efeitos biológicos dessa molécula.<sup>13, 30</sup> Dentre essa classe de compostos, nitrosilo complexos de rutênio podem apresentar viabilidade clínica, liberando NO de uma maneira controlada tanto por indução luminosa<sup>32</sup> (terapia fotodinâmica) bem como pela redução do NO<sup>+</sup>, coordenado ao centro metálico, a NO<sup>0</sup>.<sup>13</sup> em comparação com outros nitrosilo metais, os nitrosilo complexos rutênio, são geralmente mais estáveis e mais susceptível a mudanças e manipulação estrutural, um pré-requisito para aplicações biológicas.<sup>26</sup>

O nitroprussiato de sódio, Na<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NO].2H<sub>2</sub>O, é um exemplo clássico de complexo metálico que atua como um doador de NO e usado como vasodilatador atuando no controle da pressão arterial, especialmente em casos de emergência.<sup>32</sup> No entanto, o uso desse

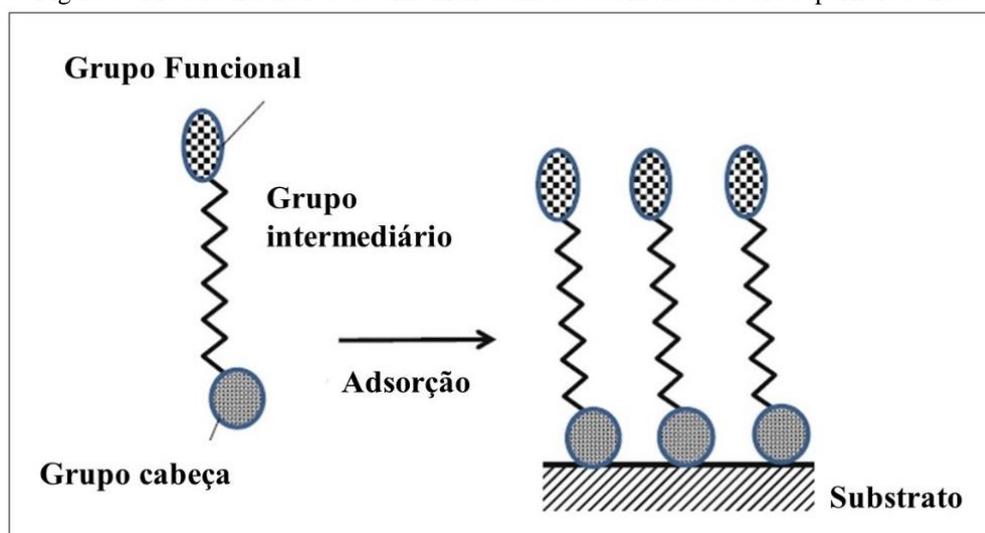
complexo, têm se apresentado parcialmente limitado devido à toxicidade apresentada por seu fotoproduto (com a perda do ligante  $\text{CN}^-$ ) e estabilidade em meio biológico. Nitrosilo complexos de rutênio com ligantes bipyridínicos, no entanto, são bastante estáveis e muitas dessas complicações podem ser evitadas.<sup>32</sup>

Lopes<sup>13</sup> e colaboradores sintetizaram os complexos *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}(\text{NO})]^{n+}$ , sendo que L são os ligantes imidazol (Im), sulfito ( $\text{SO}_3$ ) ou isonicotinamida (Isn). Estes compostos liberam NO após redução induzida eletroquimicamente, sendo que o valor de potencial de meia onda ( $E_{1/2}$ ) para o processo de redução ( $\text{NO}^{+/0}$ ) é dependente da natureza de L. O complexo *cis*-  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{SO}_3)\text{NO}]^+$  mostrou-se ainda bastante promissor quanto a aplicações biológicas e perspectivas de testes clínicos, devido ao sua elevada estabilidade em pH fisiológico e baixa citotoxicidade.<sup>13</sup>

### 1.3 Monocamadas Automontadas

Monocamadas automontadas (SAMs - *Self-assembled monolayers*) consistem em agregados moleculares que se formam espontaneamente sobre superfície sólida e exibem alto grau de organização, orientação molecular e empacotamento.<sup>33</sup>

Figura 5- Modelo ilustrativo de uma monocamada automontada sobre superfície sólida.



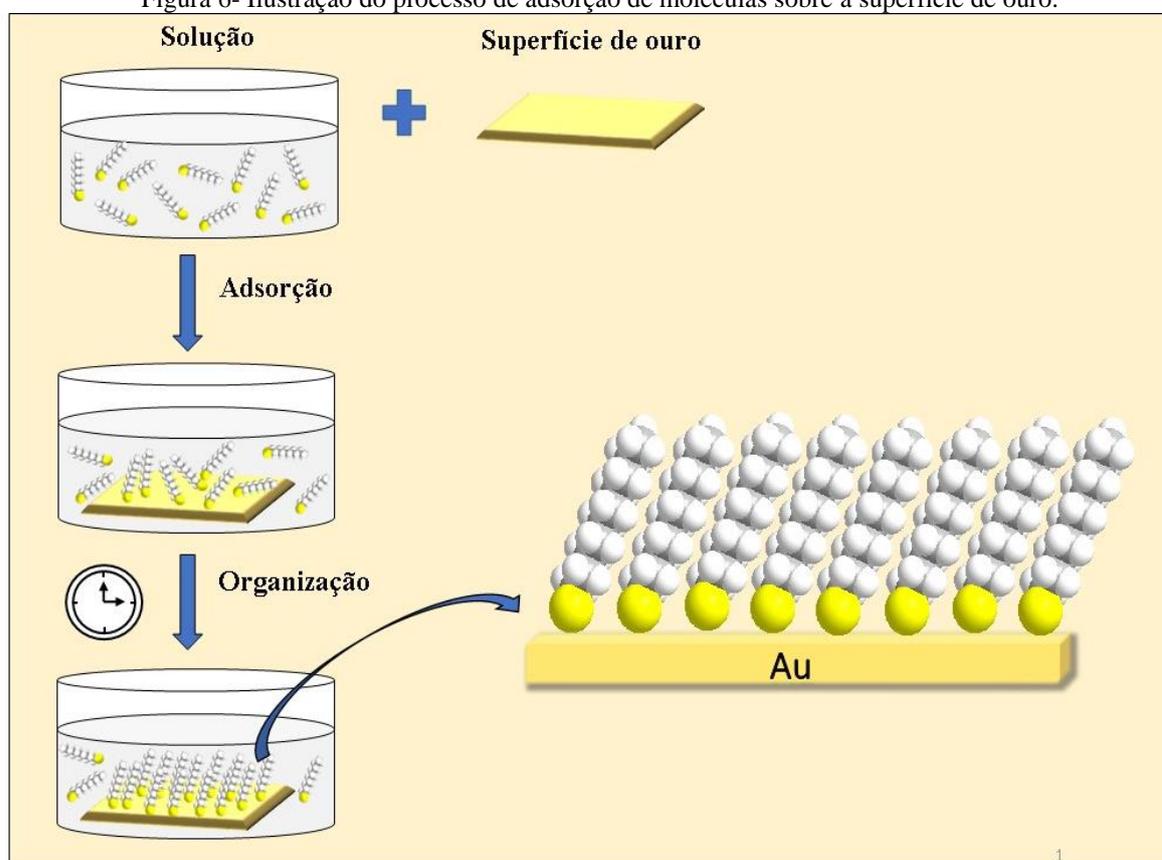
Fonte: Adaptado da Referência<sup>33</sup>

Os estudos envolvendo monocamadas automontadas abrangem vários sistemas, incluindo ácidos graxos adsorvidos em óxidos metálicos,<sup>34</sup> derivados de organossilanos adsorvidos em superfície hidroxilada<sup>35</sup> e compostos organosulfurados adsorvidos sobre ouro.<sup>36</sup>

Este último sistema é o mais amplamente estudado devido à alta afinidade de compostos contendo enxofre a superfícies metálicas de ouro. A ligação covalente Au-S é relativamente forte que permite uma obtenção de monocamadas mais estáveis.<sup>34,37</sup>

Moléculas capazes de formar monocamadas são tipicamente compostas de três partes, como ilustrado na Figura 5: (I) um grupo cabeça que está em uma das extremidades da molécula e tem alta afinidade pela superfície; (II) um grupo intermediário que geralmente são cadeias orgânicas e na maioria das vezes é o grupo responsável pela organização molecular e (III) o grupo funcional terminal capaz de interagir com espécies presentes na fase em contato.<sup>38</sup>

Figura 6- Ilustração do processo de adsorção de moléculas sobre a superfície de ouro.



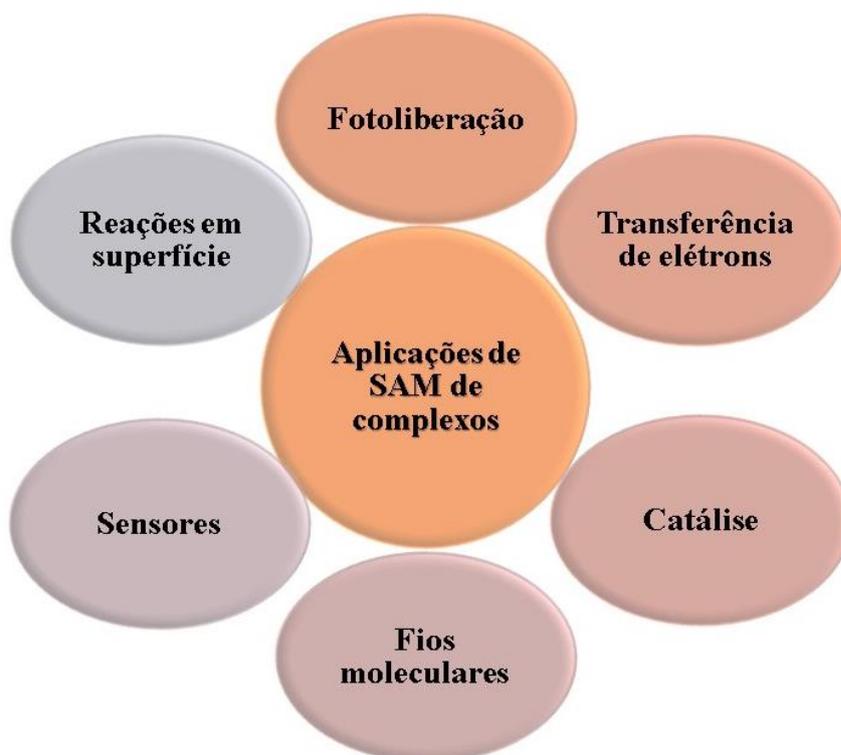
Fonte: Elaborado pelo Autor

Um procedimento largamente utilizado para formação de monocamadas sobre materiais é imersão desses substratos limpos em uma solução contendo o composto capaz de experimentar adsorção.<sup>33, 39</sup> A organização espontânea de espécies contendo enxofre sobre superfície de ouro, acontece de acordo com a ilustração na Figura 6, onde primeiramente acontece a adsorção espontânea do grupo cabeça, seguida pelo alinhamento dos grupos intermediários que são influenciados por forças de dispersão fraca, mas de longo alcance e

efeitos estéricos.<sup>39,40</sup> Esse recobrimento proporciona novas propriedades à superfície, de acordo com a escolha do grupo funcional terminal.

Várias moléculas contendo enxofre podem ser adsorvidos em metais para formar monocamadas por meio de interação física ou química entre o adsorbato (material que é adsorvido) e o metal. Vários compostos orgânicos de alcanotióis e tióis aromáticos com diferentes características têm sido aplicado para a formação de monocamadas sobre metais, principalmente sobre ouro<sup>37,41-44</sup>. A adsorção de compostos de coordenação em superfícies de ouro deve promover uma maior vantagem com relação aos compostos orgânicos, pois podem formar monocamadas automontadas mais robustas devido ao efeito de retrodoação que acontece do metal para o ligante podendo fortalecer a ligação Au-S.<sup>45</sup> Monocamadas automontadas sobre superfícies de ouro de compostos de coordenação também têm sido estudadas em um grande variedade de aplicações<sup>18, 45- 51</sup> como ilustrado na Figura 7.

Figura 7- Algumas aplicações de monocamadas automontadas de complexos.



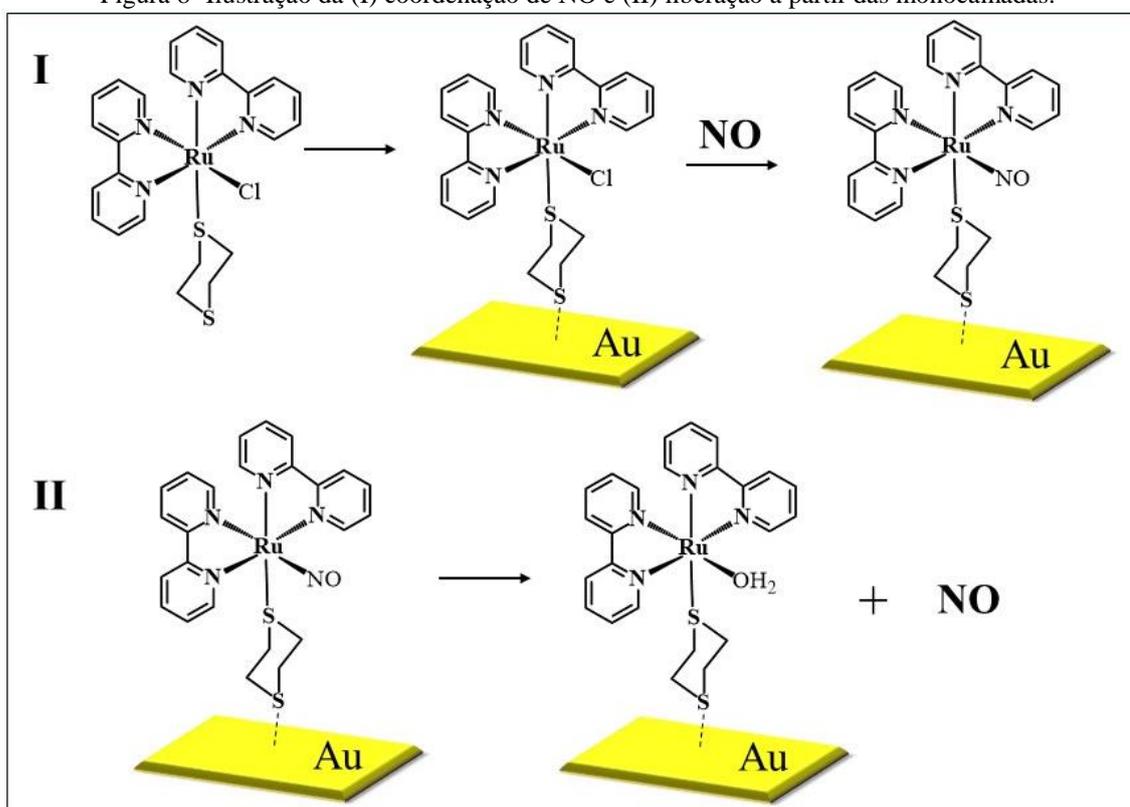
Fonte: Elaborado pelo autor

Os complexos de rutênio, devido as suas características interessantes, vêm sendo usados para produção de monocamadas.<sup>6,18,45,47,52,53</sup> Abreu e colaboradores<sup>53</sup> estudaram a formação da monocamada do complexo *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(pyS)(SO<sub>4</sub>)]<sup>+</sup>, onde sob condições adequadas, ocorre a troca de ligantes para formação do composto final desejado

*trans*- [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(CNpy)(pyS)]<sup>2+</sup>. Posteriormente, esses autores estudaram a liberação do grupo cianopiridina da esfera de coordenação do complexo de rutênio coordenado a superfície de ouro por indução luminosa.<sup>45</sup>

Os complexos polipiridínicos de rutênio, quando apresentam em sua estrutura ligantes com átomos de enxofre, estes podem ser utilizados para a adsorção em superfícies de ouro, através da ligação Au-S, formando monocamadas automontadas. Llave e colaboradores<sup>6</sup> estudaram pela primeira vez as propriedades eletrônicas de um complexo polipiridínico de rutênio adsorvido sobre superfície de ouro, o qual devido às suas propriedades químicas já bem conhecidas, tem sido considerado como uma estratégia poderosa para desenvolver diferentes materiais de maneira conveniente.<sup>6</sup>(DE LA LLAVE et al., 2014)<sup>8</sup> Assim, monocamadas de complexos bipyridínicos de rutênio sobre superfície de ouro pode ser uma metodologia interessante para atuar como sistemas que possam coordenar e liberar moléculas de interesse biológico, como o óxido nítrico (NO), de uma maneira controlada. Nesse caso, os compostos de coordenação devem necessariamente apresentar ligantes com afinidade à superfície metálica e um ligante lábil, o qual possa ser substituído por moléculas de NO e posteriormente ser liberado por meio de estímulos externos.

Figura 8- Ilustração da (I) coordenação de NO e (II) liberação a partir das monocamadas.



Fonte: Elaborado pelo Autor

O complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(Cl)(1,4-dt)]PF<sub>6</sub>, onde 1,4-dt = 1,4-ditiano e bpy = 2,2-bipiridina, apresenta-se viável para originar monocamadas automontadas em superfície de eletrodos de ouro, visto que apresenta em sua esfera de coordenação um ligante com alta afinidade a superfície metálica (1,4-dt). Esse sistema pode atuar como um detector de NO, pela substituição do ligante lábil (Cl<sup>-</sup>) na esfera de coordenação do metal (Figura 8 (I)) por meio de uma reação em meio heterogêneo. A coordenação de NO ao complexo adsorvido, forma a monocamada do complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(1,4-dt)NO]<sup>3+</sup>, em que este pode atuar como um doador de NO, liberando essa molécula por indução eletroquímica (Figura 8(II)).

## 2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal, a síntese e caracterização dos complexos *cis*- [Ru(bpy)<sub>2</sub>(Cl)(1,4-dt)]PF<sub>6</sub> e *cis*- [Ru(bpy)<sub>2</sub>(1,4-dt)NO](PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub> sendo que 1,4-dt = 1,4-ditiano e bpy = 2,2-bipiridina. Tenciona-se, além disso, a formação e caracterização da monocamada do complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(Cl)(1,4-dt)]PF<sub>6</sub> pela adsorção espontânea sobre substratos de ouro (Au/[Ru(bpy)<sub>2</sub>(Cl)(1,4-dt)]<sup>+</sup>) e aplicar em estudos de interação com a espécie de interesse biológico óxido nítrico (NO). A formação da monocamada do complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(1,4-dt)NO](PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub> foi realizada para fins de comparação nos estudos posteriores de liberação de NO.

Especificamente, pretende-se:

- Realizar a síntese e a caracterização dos complexos *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(Cl)(1,4-dt)]PF<sub>6</sub> e *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(1,4-dt)NO](PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub> no estado sólido e em solução.
- Realizar cálculos de teoria da densidade do funcional (DFT, *density functional theory*) e DFT dependente do tempo (TD-DFT, *time-dependent density functional theory*) para auxiliar na caracterização e no entendimento das propriedades eletrônicas dos complexos.
- Estudar a formação da monocamada do íon complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(Cl)(1,4-dt)]<sup>+</sup> sobre substratos de ouro.
- Realizar a reação de substituição em meio heterogêneo do ligante Cl<sup>-</sup> por NO<sup>+</sup> na monocamada Au/[Ru(bpy)<sub>2</sub>(Cl)(1,4-dt)]<sup>+</sup>, e após a coordenação do NO formando a monocamada Au/[Ru(bpy)<sub>2</sub>(1,4-dt)NO]<sup>3+</sup> realizar os estudos de liberação de NO sobre eletrodo policristalino de ouro.
- Realizar a formação da monocamada do complexo previamente sintetizado *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(1,4-dt)NO](PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub>.
- Realizar estudos de liberação de NO via SECM.

### 3 PARTE EXPERIMENTAL E TEÓRICA

#### 3.1 Reagentes e soluções

Os reagentes utilizados nesse trabalho estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1 - Procedência e pureza dos reagentes utilizados.

REAGENTES	PROCEDÊNCIA	PUREZA (%)
1,4-ditiano (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> S <sub>2</sub> )	Aldrich	97
2,2'-bipiridina	Aldrich	99
Acetona (CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> )	Synth	99,5
Brometo de potássio (KBr)	Aldrich	99
Cloreto de Lítio (LiCl)	Aldrich	99
Dimetilformamida, DMF (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO)	Synth	95
Etanol (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH)	Synth	99,5
Éter dietílico ((C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O)	Vetec	99
Peróxido de hidrogênio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	Synth	30
Tricloreto de rutênio hidratado (RuCl <sub>3</sub> .xH <sub>2</sub> O)	Aldrich	-
Hexafluorofosfato de amônio (NH <sub>4</sub> PF <sub>6</sub> )	Fluka	98
Perclorato de tetrabutilamonio, PTBA	Fluka	99
Cloreto de potássio (KCl)	Panreac	99,5-100
Hidróxido de potássio (KOH)	Fisher Scientific	85
Permanganato de potássio (KMnO <sub>4</sub> )	Synth	100
Ácido sulfúrico (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Synth	95-98
Acetonitrila (CH <sub>3</sub> CN)	Tedia	99,9
Acetona deuterada (CD <sub>3</sub> COCD <sub>3</sub> )	Sigma	99,9
Argônio (Ar)	White Martins	98
Fosfato de potássio dibásico (K <sub>2</sub> HO <sub>4</sub> P)	Aldrich	98
Fosfato de potássio monobásico (KH <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P)	Aldrich	99

Fonte: Elaborado pelo Autor

Todas as soluções aquosas foram preparadas utilizando água deionizada purificada por um sistema milli-Q (Millipore Inc) apresentando resistividade 18 MΩ cm<sup>2</sup>.

Soluções de KMnO<sub>4</sub>/KOH 10:1(m:m) e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3:1(v:v) (solução “piranha”) foram empregadas na limpeza das vidrarias, principalmente das células eletroquímicas para eliminar possíveis contaminações com material orgânico.

A solução de tampão fosfato (PBS - *phosphate buffer solution*) utilizada como eletrólito de suporte foram preparadas a partir da mistura 1:1 de soluções de K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> e de

$\text{KH}_2\text{PO}_4$  com a mesma concentração desejada para o tampão. O pH foi ajustado para 7 com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ou  $\text{KOH}$  de acordo com a necessidade.

Nos experimentos em atmosfera inerte foi utilizado argônio no qual foi tratado em um sistema de colunas contendo sílica gel, cloreto de cálcio e catalisador BTS-R-11.9 (FLUKA Chemika) com a finalidade de remoção de traços de oxigênio e água possivelmente presentes no gás comercial.

A solução saturada padrão de NO foi preparada<sup>29</sup> pelo gotejamento de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  em um funil de separação para um kitassato contendo  $\text{NaNO}_2$ . O NO provém da reação entre  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaNO}_2$ , que fornece espécies  $\text{NO}_x$  gasosas como produto. Esse gás passa por uma solução saturada de  $\text{NaOH}$  que permite que apenas o gás NO seja obtido e, finalmente, é lavado em água ultrapura tipo obtida de sistema Milli-Q. O NO obtido é coletado em um recipiente selado contendo eletrólito suporte previamente desaerado por 30 minutos com argônio. A concentração da solução saturada de NO é de  $1,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ , como descrito pela literatura.<sup>21</sup>

## 3.2 Síntese dos complexos

### 3.2.1 Síntese do complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]

O complexo precursor *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] foi sintetizado e devidamente caracterizado de acordo com métodos previamente publicados.<sup>54</sup>

### 3.2.2 Síntese do complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(Cl)(1,4-dt)](PF<sub>6</sub>)

150 mg (0,31 mmol) do complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] e 45 mg (0,37 mmol) do ligante 1,4- ditiano (1,4-dt) foram dissolvidos em 20 mL de uma solução 1:1 (v:v) etanol/água deixando em refluxo por 8 horas. Após esse tempo, o solvente foi evaporado até o volume correspondente a metade do volume inicial. Após a adição de uma solução saturada de hexafluorofosfato de amônio ( $\text{NH}_4\text{PF}_6$ ) foi obtido um precipitado de cor laranja. O sólido obtido foi filtrado em funil de placa porosa, em seguida foi lavado com etanol e estocado em dessecador à vácuo.<sup>54; 55</sup>

### 3.2.3 Síntese do complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]

100 mg do complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] e 142 mg de NaNO<sub>2</sub> foram dissolvidos em 10 mL de uma solução 1:1 (v:v) etanol/água deixando em refluxo por 6 horas. Após esse tempo foi obtido um precipitado de cor laranja, que foi filtrado, lavado com água gelada e estocado em dessecador a vácuo.<sup>56</sup>

### 3.2.4 Síntese do complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(NO)NO<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>

80 mg do complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] foram dissolvidos em 5 mL de acetonitrila sobre agitação. Em seguida foi adicionado lentamente 50 µL de ácido hexafluorofosfórico (HPF<sub>6</sub>) e a mistura foi deixada sobre agitação por 10 min e então filtrada em um excesso de éter. O sólido precipitado foi então filtrado novamente, lavado com éter gelado e estocado em dessecador a vácuo.<sup>57</sup>

### 3.2.5 Síntese do complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(1,4-dt)NO<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>

110 mg do complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(NO)NO<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> foram dissolvidos em 5 mL de acetona. Em seguida foi adicionado 1,0 mL de uma solução NaN<sub>3</sub> solubilizado em metanol em proporção estequiométrica e deixado sobre agitação por 15 minutos, até a formação do complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. Em seguida, foi adicionado um excesso do ligante 1,4-dt (30 vezes) solubilizado em 2,0 mL de acetona, e foi deixado sobre agitação por 12h. A solução foi filtrada em um excesso de éter. O sólido obtido foi então filtrado novamente, lavado com éter gelado e estocado em dessecador a vácuo.<sup>57</sup>

### 3.2.6 Síntese do complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(1,4-dt)NO](PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub>

100mg do complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(1,4-dt)NO<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> foram dissolvidos em 15 mL de metanol sob fluxo de argônio e agitação. Em seguida, adicionou-se 2 mL de uma solução aquosa de HTFA (ácido trifluoroacético) 70%, deixando reagir por 1 hora. Após o termino da reação, coletou-se um precipitado amarelo pela adição de uma solução saturada de NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>. O sólido foi filtrado, lavado e estocado sob vácuo.

### 3.3 Caracterização dos complexos

#### 3.3.1 Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e do visível (UV-Vis)

Os espectros eletrônicos na região do UV-Vis do complexo foram obtidos em um espectrofotômetro *Hewlett-Packard*, modelo 8453 *Diode-Array*. As amostras foram analisadas em soluções utilizando uma célula de quartzo retangular com caminho óptico de 1,0 cm.

As medidas de absorbância foram efetuadas pela leitura direta dos espectros, utilizando como branco o respectivo solvente. Os valores das absorvidades molares,  $\epsilon$ , foram calculados a partir da lei de Lambert-Beer ( $\epsilon = A/bC$ ), sendo que A = absorbância, b = caminho óptico da célula e C = concentração da espécie em mol L<sup>-1</sup>, utilizando os valores de absorbância máximo das bandas nos espectros obtidos em diferentes concentrações.

#### 3.3.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros vibracionais na região do infravermelho (FTIR – *Fourier Transform Infrared*) foram obtidos para as amostras dispersas em pastilhas de brometo de potássio (KBr), utilizando-se um espectrofotômetro FT-IR *ABB Bomem*, modelo *FTLA2000-120*. As medidas foram obtidas no intervalo de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>.

#### 3.3.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos em um sistema micro-Raman LabRam utilizando a geometria retro-espalhamento (*back-scattering*), situado no Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará – UFC. Foi utilizada uma linha de excitação na região do visível em 785 nm (laser).

#### 3.3.4 Medidas eletroquímicas

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato EC *Epsilon* (BAS) utilizando um eletrodo de carbono vítreo, um fio de platina e Ag<sub>(s)</sub>/AgCl<sub>(s)</sub>|Cl<sup>-</sup><sub>(Sat.)</sub> como eletrodos de trabalho, auxiliar e de referência, respectivamente. Todos os potenciais citados no texto referem-se ao sistema Ag<sub>(s)</sub>/AgCl<sub>(s)</sub>|Cl<sup>-</sup><sub>(Sat.)</sub>. Nas medidas eletroquímicas que foram

utilizados acetonitrila, utilizou-se o ferroceno ( $\text{Fe}^{+/0}$ ) como referência, cujo o potencial foi observado em 372 mV vs  $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}|\text{Cl}^{-}_{(\text{Sat.})}$ . Na literatura o potencial padrão para o ferroceno nas mesmas condições é 450 mV, sendo então feito correção de valores.

As medidas eletroquímicas de caracterização foram obtidas a temperatura ambiente (23°C) utilizando uma célula convencional de vidro com entrada para os três eletrodos supracitados. Para remoção de  $\text{O}_2$  dissolvido nos eletrólitos, argônio foi borbulhado durante 10 min. antes de cada aquisição. O eletrodo de trabalho, antes das varreduras de potencial, foi submetido a processo de polimento com alumina 0,05  $\mu\text{m}$ . Em seguida este foi lavado exaustivamente com água, e assim como os eletrodos auxiliar e de referência, foram lavados com acetonitrila e, só então, foram colocados na célula eletroquímica contendo o eletrólito perclorato de tetrabutylamônio (PTBA) 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ .

Os parâmetros eletroquímicos foram obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos dos processos reversíveis, ou quase-reversíveis, em que apresentam linhas de base anódica e catódica bem definidas. Os potenciais de pico anódico ( $E_a$ ) e catódico ( $E_c$ ) foram determinados pelas projeções verticais dos máximos das correntes sobre os eixos, onde a média aritmética destes potenciais de pico resulta no potencial formal de meia onda ( $E_{1/2}$ ) do composto.

$$E_{1/2} = (E_a + E_c)/2 \quad (4)$$

As correntes de pico anódico ( $i_{pa}$ ) e catódico ( $i_{pc}$ ) foram determinadas pelas extrapolações das respectivas linhas de base até os interceptos das alturas máximas das correntes.

As reversibilidades dos sistemas foram avaliadas pela separação dos potenciais de pico catódico e anódico ( $\Delta E_p$ ), bem como pela dependência de  $i_{pc}$  com a raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial.

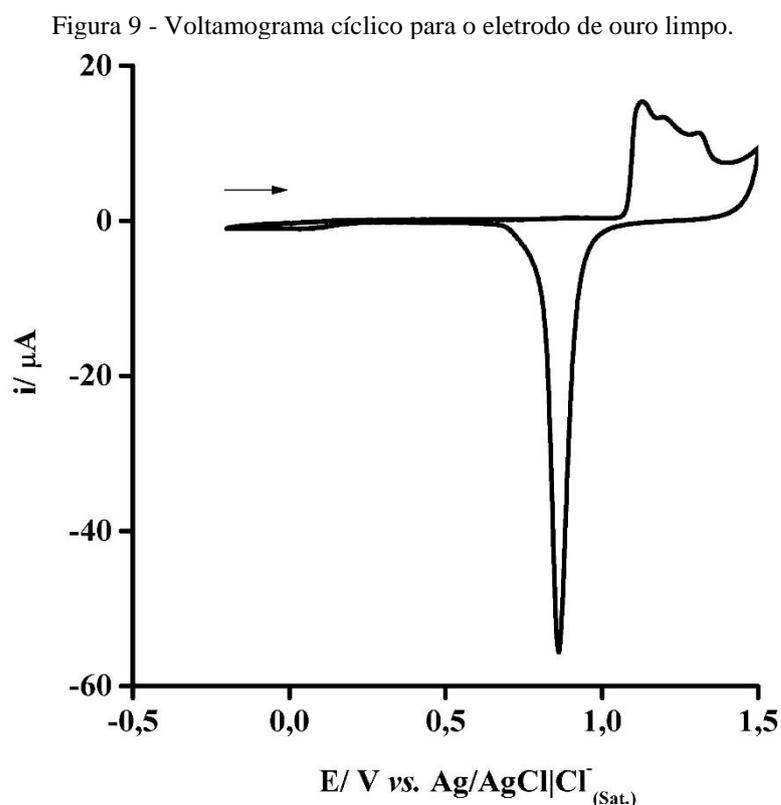
### 3.3.5 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e o espectro bidimensional COSY (*Homonuclear Correlation Spectroscopy*) foram obtidos em um espectrômetro AVANCE DPX 300 Bruker, a 300 MHz, em uma solução concentrada do complexo em acetona deuterada.

### 3.4 Formação da monocamada do complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(Cl)(1,4-dt)]<sup>+</sup> sobre ouro policristalino

#### 3.4.1 Pré-tratamento do eletrodo de ouro policristalino

Antes de cada medida eletroquímica, os substratos de ouro foram polidos com pasta de alumina com tamanho de partículas de 0,05 micrômetros até a obtenção de um aspecto especular da superfície, e submetido a ultrassom em água milli-Q por 5 minutos para remoção da alumina da superfície. Em seguida o substrato foi imerso em solução piranha H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3:1 (v:v) durante 1 minuto para remoção de possível contaminação orgânica, lavado com água milli-Q e levado a ultrassom novamente. Feito isso, o eletrodo foi levado a uma célula eletroquímica com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,50 mol L<sup>-1</sup> e foram executados de ciclos de oxidação-redução do ouro (-0,4 a 1,65V) até a obtenção do voltamograma característico do eletrodo de ouro policristalino limpo,<sup>58</sup> apresentado na Figura 9.



Fonte: Elaborado pelo autor

### 3.4.2 Formação da monocamada

A formação da monocamada automontada do íon complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(Cl)(1,4-dt)]<sup>+</sup> sobre superfície de ouro policristalino foi realizada por meio da imersão do substrato de ouro previamente limpo supracitado, na solução de etanol contendo 1,0 mmol L<sup>-1</sup> do complexo. A modificação do eletrodo ocorreu à temperatura ambiente (~23°C) por uma hora.

## 3.5 Caracterização das monocamadas de sobre ouro policristalino

### 3.5.1 Surface Enhanced Raman Scattering – SERS

Nos experimentos de SERS utilizou-se como eletrodo de trabalho, ouro policristalino de 0,07 cm<sup>2</sup> de área geométrica suportado em célula de teflon. Após a limpeza do eletrodo de Au (descrito no item 3.4.1), o substrato foi imerso na solução do complexo em etanol por 1 hora e em seguida, lavado e seco com fluxo de argônio. Foram utilizados placa de Pt e eletrodo de Ag<sub>(s)</sub>/AgCl<sub>(s)</sub>|Cl<sup>-</sup><sub>(Sat.)</sub> como eletrodos auxiliar e de referência, respectivamente. A aparelhagem utilizada nas medidas SERS foi a mesma descrita no item 3.3.3.

A ativação da superfície de ouro foi realizada após a limpeza do eletrodo de ouro por meio da aplicação de 25 ciclos de oxidação-redução em solução de KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> na faixa de potencial de -0,3 a 1,3 V vs Ag<sub>(s)</sub>/AgCl<sub>(s)</sub>|Cl<sup>-</sup><sub>(Sat.)</sub> 100 mV s<sup>-1</sup>

Os voltamogramas cíclicos para ativação da superfície de Au foram obtidos em um Potenciostato/galvanostato Bionalytical Systems, modelo EPSLON.

### 3.5.2 Impedância Eletroquímica

As medidas de impedância foram obtidas em um potenciostato AUTOLAB PGSTAT302N acoplado a um microcomputador. As medidas foram obtidas em uma célula convencional de vidro utilizando os eletrodos de ouro, platina e Ag<sub>(s)</sub>/AgCl<sub>(s)</sub>|Cl<sup>-</sup><sub>(Sat.)</sub>, como eletrodos de trabalho, auxiliar e referência, respectivamente. As medidas de impedância foram realizadas para o eletrodo sem modificador e após imersão em solução contendo 1,0 mmol L<sup>-1</sup> da espécie modificadora. As medidas foram obtidas para vários tempos de imersão. Após imersão na solução modificadora, o eletrodo foi lavado com água e então, utilizado para as medidas de impedância na presença de uma solução de PBS 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Foi utilizado uma

variação na frequência de 0,1 Hz a 30 kHz com uma perturbação de amplitude de 0,05 V e aplicando um potencial de 0,8 V.

### 3.6 Estudos de interação da monocamada dos complexos *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(Cl)(1,4-dt)]<sup>+</sup> e *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(1,4-dt)NO]<sup>3+</sup> com NO.

#### 3.6.1 Detecção de NO por voltametria

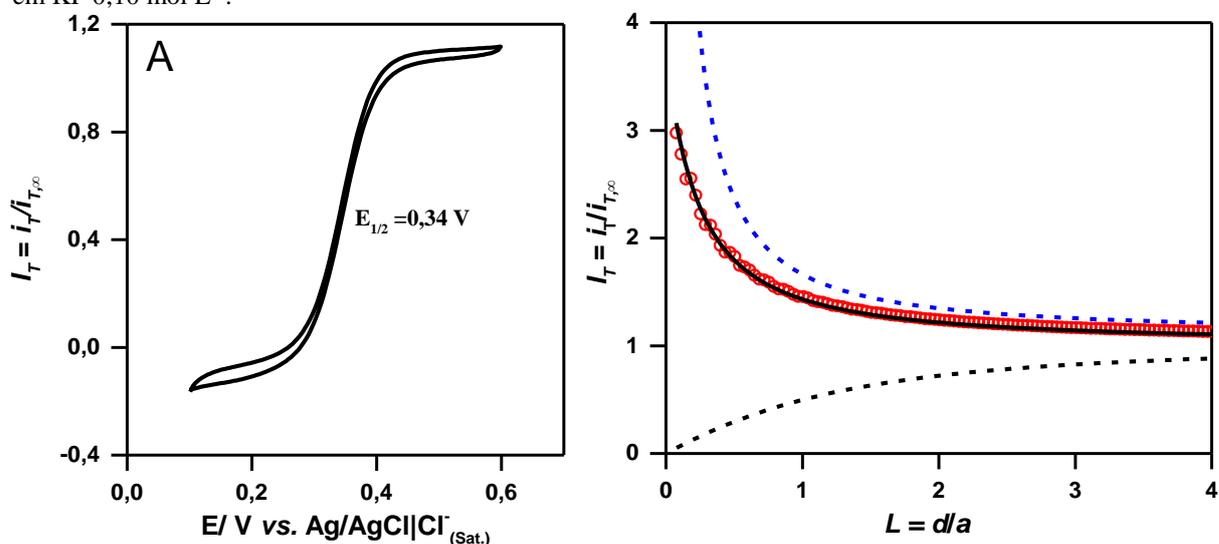
O estudo de detecção de NO foi realizado pela técnica de voltametria cíclica, onde foram utilizados a aparelhagem referida no item 3.3.4. O eletrodo modificado com o complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(Cl)(1,4-dt)]<sup>+</sup> foi deixado imersa em uma solução de tampão PBS 0,1 mol L<sup>-1</sup> saturada de NO por 50 min em ambiente escuro, em seguida foi lavado e levado a célula eletroquímica.

#### 3.6.2 Detecção de NO via Microscopia de varredura eletroquímica

A técnica de microscopia eletroquímica de varredura (SECM) no modo SG/TC (*Substrate Generation-Tip Collection*) foi utilizada para detecção de óxido nítrico formado a partir do processo químico resultante da redução eletroquímica da SAM do complexo - [Ru(bpy)<sub>2</sub>(1,4-dt)NO]<sup>3+</sup> sobre ouro. Nessa técnica foram utilizados um substrato de ouro (eletrodo de ouro, A<sub>(geométrica)</sub> = 0,071 cm<sup>-2</sup>, BAS) e um microeletrodo de platina (TIP, raio = 12,5 μm). Os experimentos foram realizados em um equipamento de SECM (CH900, CH Instruments), composto por um bipotenciostato de alta resolução amperométrica (10<sup>-12</sup> A) acoplado à um estágio motorizado (piezomotores) de alta resolução espacial (~18 nm no eixo z).

As respostas de corrente e distância nos experimentos de SECM apresentados foram normalizadas para valores adimensionais. Os valores de corrente da TIP foram normalizados para I<sub>T</sub>, definido como a razão entre a corrente observada (i<sub>T</sub>) dividida pela corrente limite estacionária da TIP obtida no seio da solução (i<sub>T,∞</sub>). O valor da corrente estacionária no seio da solução, por sua vez, foi determinado a partir da resposta voltamétrica de uma solução eletrolítica de KF 0,10 mol L<sup>-1</sup> contendo a espécie redox hidroximetilferroceno (FcMeOH, 98% Sigma-Aldrich) 1,0x10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>. (Figura 10(A)).

Figura 10– (A) Voltamograma cíclico normalizado à  $20 \text{ mV s}^{-1}$  do microeletrodo de platina ( $r=12,5 \text{ }\mu\text{m}$ ) e (B) Curvas de aproximação experimental ( $\circ$ ), simulada (—) da TIP ( $E_{TIP} = 0,45 \text{ V}$ ) ao substrato (OCP) e teóricas para as respostas de retroalimentação puramente positiva(---) e negativa(---) de uma solução de FcMeOH  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  em KF  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ .



Fonte: Elaborado pelo autor

As distâncias percorridas pela TIP foram apresentados também como valores adimensionais,  $L$ , definido como a razão entre a distância percorrida ( $d$ ) e o valor do raio eletroativo da TIP ( $a$ ), sendo o último determinado a partir da expressão (Equação 5) que descreve  $i_{T,\infty}$  para microeletrodos de disco plano.

$$i_{T,\infty} = 4nFaDC \quad (5)$$

Sendo que:  $n$  representa o número de elétrons envolvidos no processo,  $F$  ( $\text{C mol}^{-1}$ ) é a constante de Faraday,  $a$  (cm) é o raio eletroativo da TIP,  $D$  ( $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) é o coeficiente de difusão e  $C$  ( $\text{mol cm}^{-3}$ ) é a concentração da espécie eletroativa.

### 3.6.3 Caracterização e posicionamento da TIP sobre o substrato de ouro

Inicialmente, a TIP de platina foi posicionada à uma distância de  $\sim 3 \text{ }\mu\text{m}$  acima do substrato de ouro limpo. A aproximação foi realizada (eixo  $z$ ) à velocidade constante ( $1,0 \text{ }\mu\text{m s}^{-1}$ ) em uma solução eletrolítica de FcMeOH  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em KF  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ . No modo de aproximação utilizado, um sobrepotencial ( $\eta = E - E_{1/2}$ ) positivo de  $0,15 \text{ V}$  foi aplicado à TIP de Pt ( $E_{TIP} = 0,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ) para que a corrente alcançasse o valor limite do estado

estacionário ( $i_{T,\infty}$ ), enquanto que o substrato foi mantido na condição de equilíbrio (OCP, potencial de circuito aberto). As curvas de aproximação são apresentadas na Figura 10(B).

Com a aproximação da TIP ao substrato condutor, observou-se um aumento de corrente. Esta resposta, comumente chamada de retroalimentação positiva, é decorrente do processo de regeneração de espécies que acontece no substrato. Nesse caso, o substrato possui um sobrepotencial negativo suficiente para reduzir as espécies oxidadas na TIP, quando essa regeneração acontece, a corrente na TIP, que é função da concentração de espécies na solução (de acordo com a Equação 5), sofre a influência adicional proveniente do fluxo de espécies provenientes do substrato. Logo, a corrente observada na TIP terá um acréscimo de corrente proporcional à quantidade de espécies geradas no substrato, sendo função, também, da distância TIP-substrato. A modelagem dos dados experimentais a expressões<sup>59</sup> que descrevem a resposta da TIP em função da distância TIP-substrato, bem como o raio da TIP, permitem caracterizar quantitativamente o microeletrodo e a resposta de SECM.

As expressões analíticas para microeletrodos de disco plano desenvolvidos por Cornoaut e Lefraou<sup>59</sup> foram utilizadas como modelo para o ajuste das respostas experimentais nas curvas de aproximação apresentadas na Figura 10(B). A partir do ajuste foi possível estimar o valor da distância entre a TIP e o substrato, sendo este valor de 1  $\mu\text{m}$ , bem como o valor de RG da TIP, igual a 10.

### 3.7 Cálculos teóricos

Todas as otimizações geométricas foram conduzidas utilizando-se da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) implementada no pacote de bases do Software Gaussian 09 (Gaussian Inc, Wallingford, CT). Distâncias de ligação e frequências vibracionais foram previstas com a utilização do funcional híbrido B3LYP (restrito ou irrestrito, dependendo das espécies) e conjunto de base LANL2DZ para os átomos de Ru e Au e 6-311++G (d,p) para os demais átomos.<sup>45</sup> Os espectros IR e Raman foram gerados pelo programa GaussView usando uma largura de banda de 5  $\text{cm}^{-1}$  e um fator de correção de escala de 0,9679.<sup>45</sup> Baseado nas geometrias de equilíbrio nos estados fundamental e excitado, a teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TD-DFT) foi aplicada para investigar as propriedades eletrônicas do estado excitado dos compostos. Os cálculos de TD-DFT foram realizados considerando o modelo polarizável contínuo (PCM, *polarizable continuum model*) para inclusão do efeito do

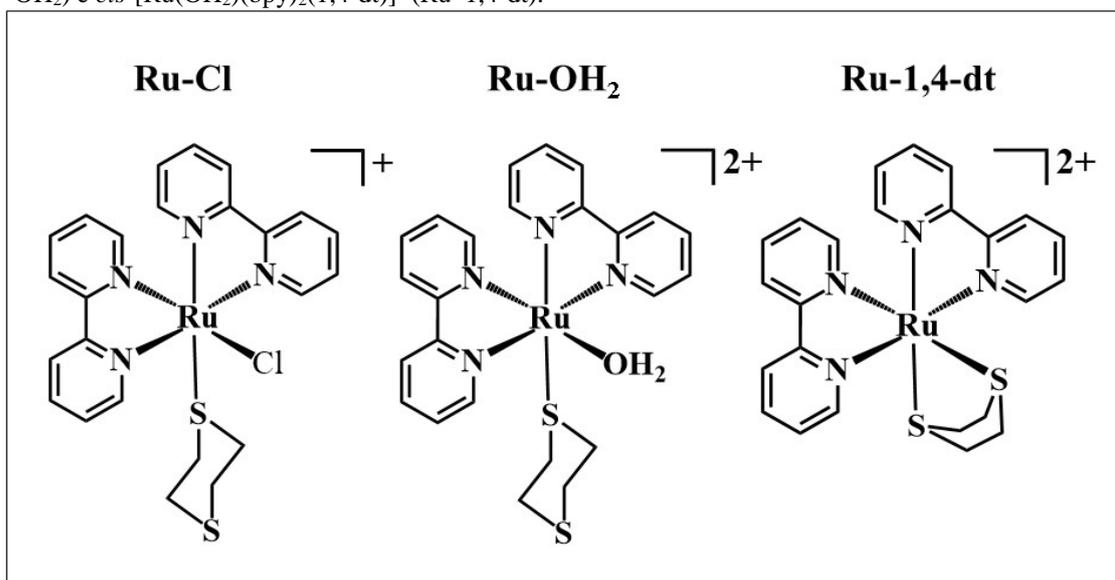
solvente. As informações sobre energia e a contribuição dos átomos dos orbitais foram analisadas usando os programas Gausssum<sup>60</sup> 3,0 e multiwfn.<sup>61</sup>

Todos os cálculos foram realizados utilizando os recursos computacionais do CENAPAD-UFC (Centro nacional de processamento de alto desempenho).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente assumimos, de forma especulativa, que o complexo foi precipitado na forma *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(Cl)(1,4-dt)](PF<sub>6</sub>), visto que o precursor é *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>] (Ru–Cl) e foi adicionado 1,4-dt na proporção 1:1,2. A presença de um ligante lábil no complexo, no caso o íon Cl<sup>-</sup>, permite que este seja facilmente substituído por uma molécula do solvente. Durante a síntese, entretanto, uma molécula de água pode substituir o íon Cl<sup>-</sup> resultando o complexo *cis*-[Ru(OH<sub>2</sub>)(bpy)<sub>2</sub>1,4-dt](PF<sub>6</sub>) (Ru–OH<sub>2</sub>). Outra possibilidade é a coordenação do ligante 1,4-dt na forma bidentada formando, assim, o complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(1,4-dt)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (Ru–1,4-dt). As estruturas possíveis para o complexo sintetizado estão ilustradas na Figura 11. Assim, somente o complexo Ru–1,4-dt não é de interesse para este trabalho por não ter um ligante lábil o qual se faz necessário para os estudos posteriores de interação com óxido nítrico (NO) e nem apresenta sítio de interação com superfícies metálicas.

Figura 11 – Estruturas dos íons complexos *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(Cl)(1,4-dt)]<sup>+</sup> (Ru–Cl), *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>] (Ru–OH<sub>2</sub>) e *cis*-[Ru(OH<sub>2</sub>)(bpy)<sub>2</sub>(1,4-dt)]<sup>+</sup> (Ru–1,4-dt).



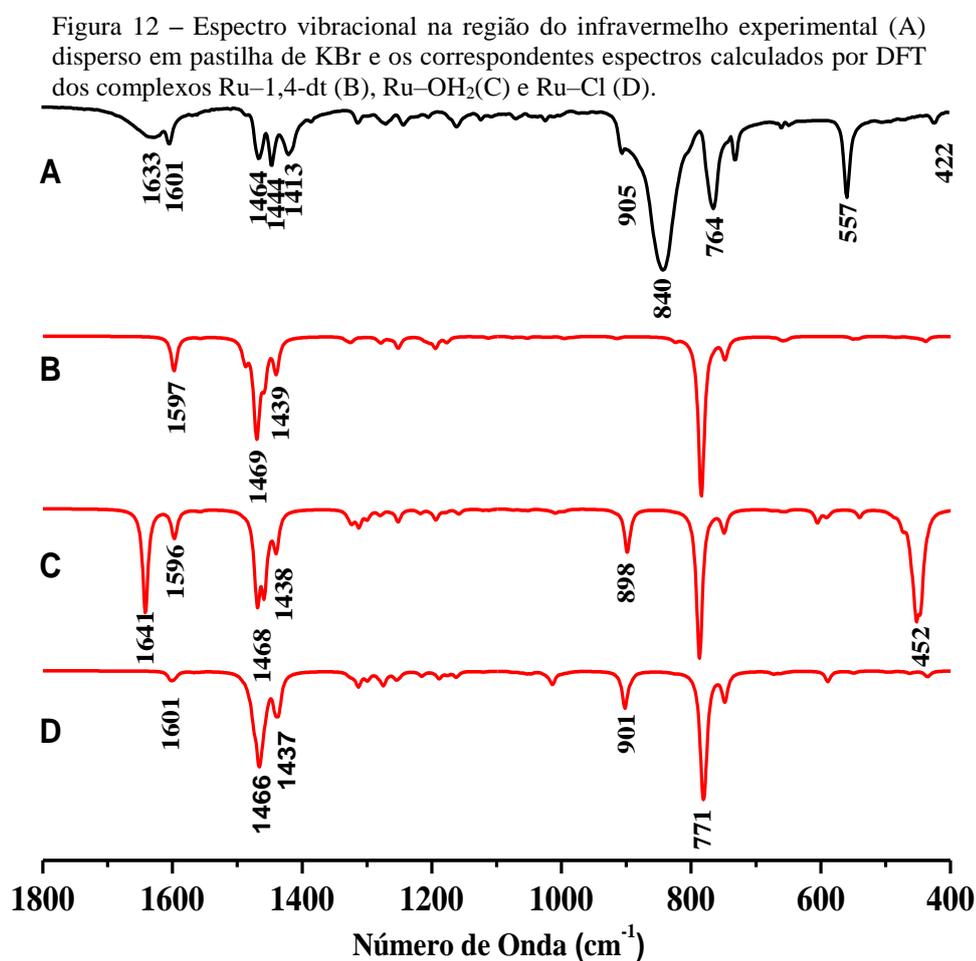
Fonte: Elaborado pelo Autor

Tendo em vista essas possibilidades, além da avaliação da pureza do complexo obtido, fez-se necessário a atribuição estrutural do complexo no estado sólido bem como em solução aquosa a partir de técnicas espectroscópicas e eletroquímica. De forma complementar, cálculos de teoria da densidade do funcional (DFT) também foram realizados para reforçar a atribuição dos modos vibracionais e das transições eletrônicas, e dessa forma, auxiliar o entendimento das propriedades eletrônicas do complexo.

## 4.1 Caracterização do Complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(Cl)1,4-dt](PF<sub>6</sub>)

### 4.1.1 Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho e RAMAN

Os espectros de infravermelho e Raman do complexo no estado sólido e os espectros calculados via DFT a partir das estruturas otimizadas no vácuo para os complexos Ru-1,4dt, Ru-OH<sub>2</sub> e Ru-Cl são apresentados nas Figuras 12 e 13, respectivamente. As bandas mais relevantes e suas respectivas atribuições são apresentadas na Tabela 2. O espectro experimental de infravermelho na região de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> encontra-se ilustrado no Apêndice (Figura A1).

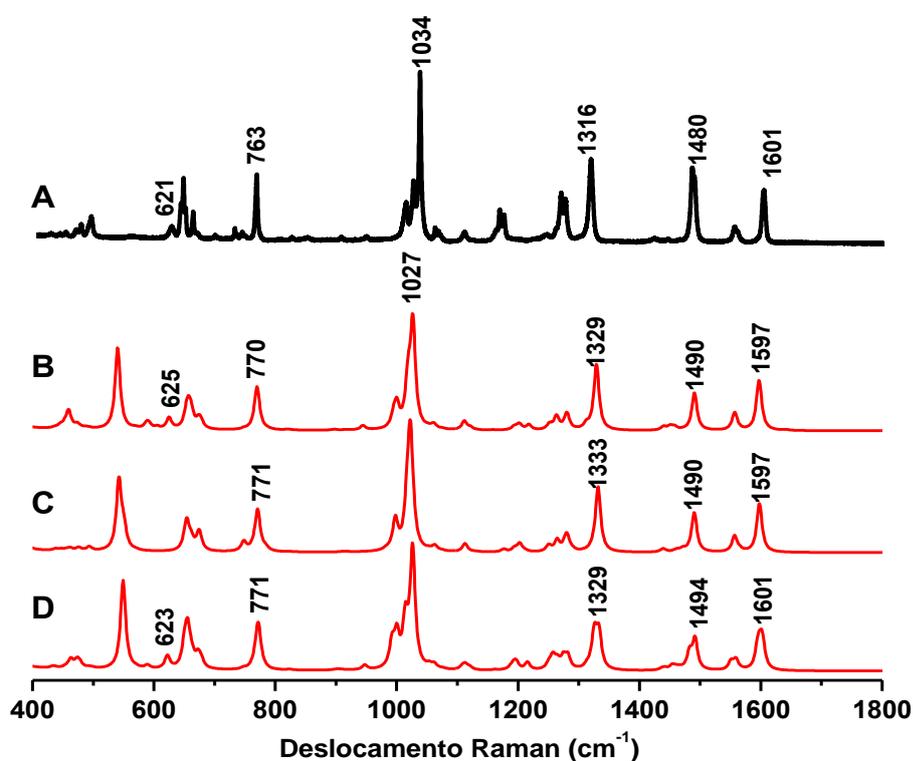


Fonte: Elaborado pelo Autor

Os espectros IR e Raman normal do complexo no estado sólido apresentaram as bandas características dos modos vibracionais do ligante bpy,<sup>62</sup> as quais foram atribuídas da seguinte forma: as bandas na região de 1650 a 1400 cm<sup>-1</sup> são referentes aos estiramentos

simétricos e assimétrico das ligações C=C e C=N dos anéis piridínicos. As bandas em 1316, 1034, 763 (Raman) e 764 (infravermelho) são referentes à deformação angular  $\beta(\text{CH})$  do ligante bpy. As bandas em 1643 e 422 foram atribuídas<sup>63</sup> aos modos de estiramento e deformação angular da molécula  $\text{H}_2\text{O}$ , respectivamente. As bandas intensas em 840 e 557  $\text{cm}^{-1}$  no espectro de infravermelho são atribuídas aos modos vibracionais do contra íon  $\text{PF}_6^-$ , o qual não foi considerado nos cálculos de DFT.

Figura 13- Espectro Raman experimental (A) e os correspondentes espectros simulados por DFT para os complexos Ru-1,4-dt (B), Ru-OH<sub>2</sub> (C) e Ru-Cl (D). Radiação excitante  $\lambda_0 = 785 \text{ nm}$ .



Fonte: Elaborado pelo Autor

Os modos vibracionais do ligante 1,4-dt, apresentam-se pouco intensos nos espectros Raman e infravermelho. De acordo com a literatura<sup>52, 64</sup> e com os cálculos teóricos, as bandas observadas em aproximadamente 900 e 700  $\text{cm}^{-1}$  são referentes aos modos de  $\beta(\text{CH})$  e a banda em 621  $\text{cm}^{-1}$  (Raman) é atribuída ao estiramento  $\nu(\text{CS})$ . A Tabela 2 apresenta os valores das atribuições das principais bandas observadas nos espectros vibracionais.

Tabela 2 -Atribuição das bandas de infravermelho dos complexos Ru-1,4dt, Ru-OH<sub>2</sub> e Ru-Cl.

Experimental (cm <sup>-1</sup> )		Calculado DFT (cm <sup>-1</sup> )			Atribuições
IR	Raman	Ru-Cl	Ru-OH <sub>2</sub>	Ru-1,4dt	
1633	—	—	1641	—	β(OH)
1602, 1464, 1444 e 1413	1601 e1480	1601, 1494, 1466 e 1437	1597, 1490, 1468 e 1438	1597, 1490,1469 e 1439	ν(C=C + C=N) bpy
—	1316	1329	1333	1329	β(CH) no plano bpy
—	1034	1027	1027	1027	Respiração dos anéis (bpy)
905	—	901	898	—	β(CH) (1,4-dt)
840 e 557	—	—	—	—	ν(PF) e β(PF)
764	763	771	771	770	β(CH) fora do plano bpy
—	621	623	—	625	ν(CS)
422	—	—	452	—	β(OH)

v = estiramento; β = deformação angular

Fonte: Elaborado pelo autor

Os espectros de IR e Raman calculados para os complexos possíveis são muito semelhantes, entretanto, analisando as bandas em torno de 1460 e 1000 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, pode-se observar algumas diferenças no número de bandas. O espectro IR calculado (Figura 12) para o complexo Ru-OH<sub>2</sub> é o que apresenta maior concordância com àquele obtido experimentalmente. As bandas referentes aos modos vibracionais da ligação O-H (1633 e 422 cm<sup>-1</sup>), entretanto, podem ser originadas de moléculas de água presente no ar, na esfera externa de coordenação ou moléculas diretamente coordenadas ao centro metálico. Dessa forma, a comparação acima não é conclusiva.

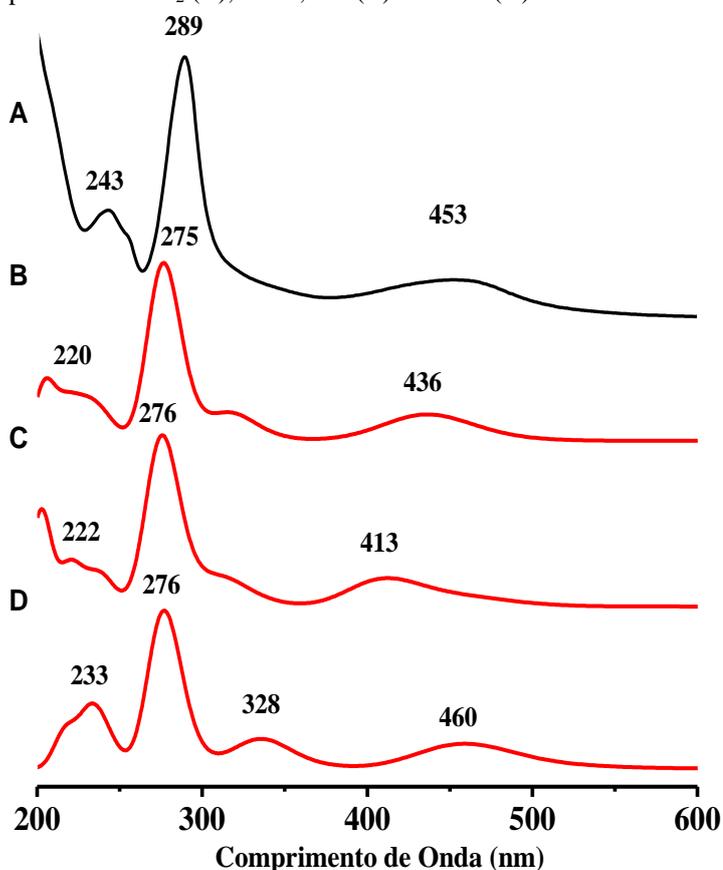
Por outro lado, a análise qualitativa do perfil espectral dos espectros Raman calculados (Figura 13), observa-se que aquele calculado para o complexo Ru-Cl é o que tem maior concordância. Essa afirmação é mais coerente uma vez que, embora sejam ativas no Raman, as bandas referentes aos modos vibracionais da água geralmente não são observadas no espectro devido à sua baixa seção de choque. Os resultados da espectroscopia vibracional sugerem que o complexo foi sintetizado na forma previamente especuladas, Ru-Cl.

#### 4.1.2 Espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis.

O espectro<sup>8</sup> do complexo precursor *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>] apresenta duas bandas de transferência de carga metal-ligante (MLCT, do inglês *metal-to-ligand charge transfer*) com

máximos de absorção em aproximadamente 360 e 510 nm. Após a coordenação do ligante 1,4-dt, as bandas de MLCT são deslocadas para menores comprimentos de onda (maiores energias de transição) conforme pode ser observado no espectro UV-Vis obtido para o complexo Ru–Cl em meio aquoso apresentado na Figura 14 (espectro A). Esse deslocamento ocorre devido a um maior caráter  $\pi$ -receptor do 1,4-dt, causando uma maior estabilização do complexo Ru–Cl em comparação a seu precursor.

Figura 14 – Espectro de absorção eletrônica na região do UV-Vis em água (A) e os correspondentes espectros simulados por TD-DFT para os complexos Ru–OH<sub>2</sub> (B), Ru–1,4-dt (C) e Ru–Cl (D).

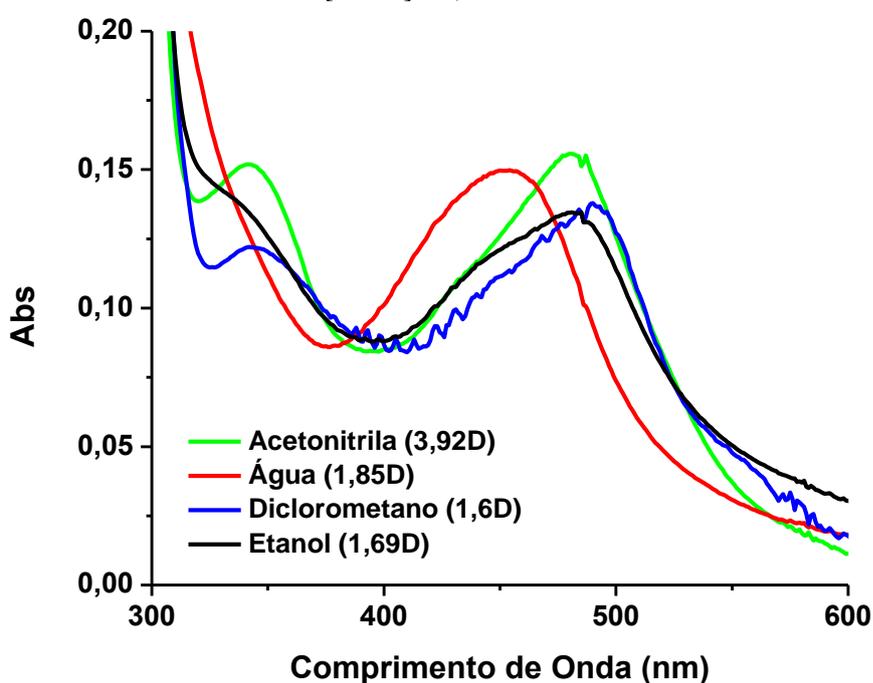


Fonte: Elaborado pelo Autor

No espectro de absorção do complexo Ru–Cl em solução aquosa são observadas as bandas com máximos de absorção em 453, 289 e 243 nm (Figura 14, espectro A). As bandas de maior energia em 243 e 289 nm são atribuídas as transições ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) que ocorrem nos ligantes bipyridínicos, sendo portanto, atribuídas à transições intraligante.<sup>1, 65</sup> A banda em 453 nm é referente as transições MLCT.<sup>1, 65</sup> Essas bandas de transferência de carga MLCT, ao contrário das transições intraligantes, apresentam dependência em relação a natureza do solvente utilizado (Figura 15). As bandas MLCT deslocam-se em função da polaridade solvente

(solvatocromismo). Para o complexo estudado foi observado o deslocamento dessas transições para menores comprimentos de onda (solvatocromismo negativo) com o aumento da polaridade do solvente<sup>66</sup>. Isso indica, que há uma maior estabilização do complexo no estado fundamental com o aumento da polaridade do solvente e o estado excitado é menos polar que o estado fundamental. O comportamento anômalo observado para acetonitrila pode ser decorrente da coordenação desse ligante ao Ru substituindo o  $\text{Cl}^-$  originando, dessa forma, um novo complexo.

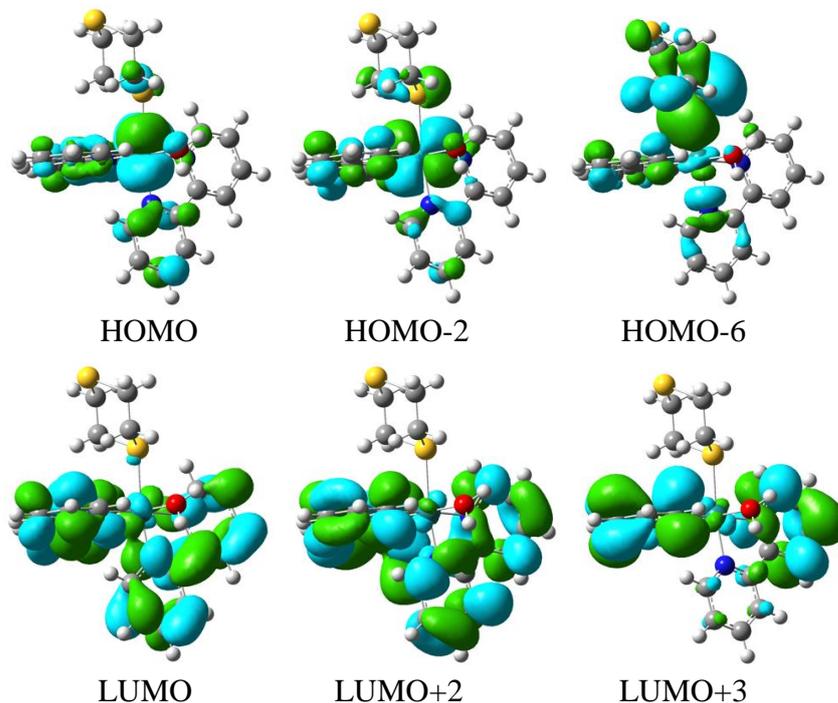
Figura 15 – Espectros eletrônicos na região do UV-Vis do íon complexo Ru-Cl obtidos em diferentes solventes  $[\text{Ru-Cl}] = 2,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .



Fonte: Elaborado pelo Autor

Existe a possibilidade de um equilíbrio entre as espécies Ru-Cl e Ru-OH<sub>2</sub>, visto que a banda em 453 nm é significativamente larga na região de menor energia podendo ser a sobreposição de várias bandas. A partir dos espectros obtidos por TD-DFT, é observado uma boa correlação entre os espectros teóricos de Ru-Cl e Ru-OH<sub>2</sub> e o experimental, enquanto que o espectro de Ru-1,4dt, apresenta uma maior discrepância. Considerando essa boa correlação, analisaremos as transições calculadas por TD-DFT para o complexo Ru-Cl (Figura 14, espectro D).

Figura 16 – Representações dos orbitais moleculares selecionados dos complexos Ru-Cl.



Fonte: Elaborado pelo Autor

A Figura 16 ilustra as representações dos orbitais moleculares obtidos de acordo com os cálculos de TD-DFT, onde observa-se que os orbitais de fronteira HOMO (*highest-energy occupied molecular orbital*) e LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) têm maior contribuição do Ru e dos ligantes bipyridínicos, respectivamente (Figura 16). A banda com máximo em 460 nm (Figura 14(D)) é atribuída a transição do HOMO-2 para LUMO+2. Os resultados de TD-DFT portanto, confirmam que as duas bandas de menor energia são, de fato, decorrentes de transições do tipo MLCT  $d(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$ .

Tabela 3 – Atribuição das bandas do complexo Ru-Cl em diferentes solventes.

Comprimento de Onda/nm ( $\epsilon \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )				$\lambda_{\text{TD-DFT}}$ Ru-Cl /nm	Atribuição
Etanol	Água	Diclorometano	Acetonitrila		
242 (2,87)	243 (1,95)	240 (2,36)	241 (2,31)	233	LLCT $\pi(1,4\text{dt}) \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$
293 (6,21)	289 (4,83)	294 (5,21)	291 (5,15)	276	
—	—	343 (0,75)	344 (0,73)	328	MLCT $d(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$
485 (1,04)	453 (0,70)	492 (0,82)	481 (0,75)	460	

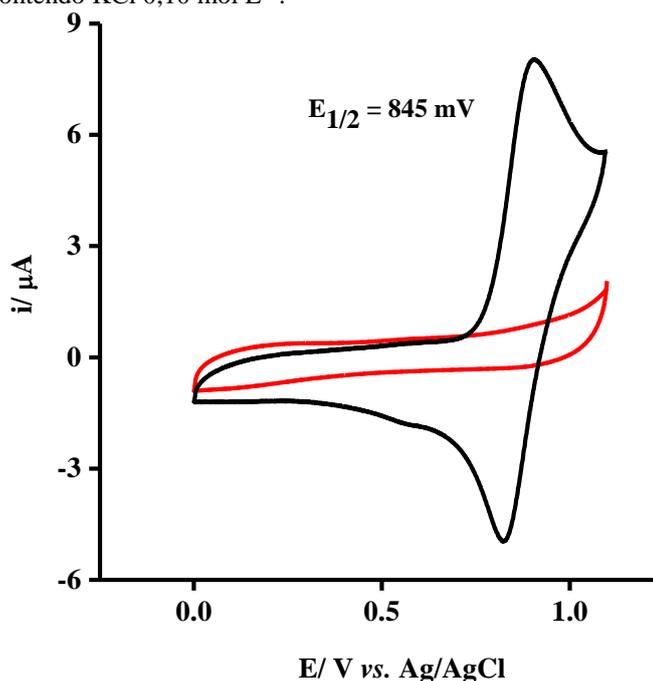
Fonte: Elaborado pelo Autor

As bandas com máximo em 276 e 233 nm são resultantes das transições que ocorrem do HOMO-6 que tem maior contribuição do ligante 1,4-dt para o LUMO e para o LUMO+3 os quais estão situados no ligante bpy. Dessa forma, essas bandas podem ser atribuídas à transição do tipo interligante  $\pi(1,4\text{-dt}) \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$  também denominada LLCT (*ligand-to-ligand charge transfer*).

#### 4.1.3 Eletroquímica

O voltamograma cíclico (VC) para o complexo dissolvido em uma solução aquosa de KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> é apresentado na Figura 17. O processo referente ao par redox Ru<sup>III/II</sup> tem um  $E_{1/2}$  determinado como 845 mV vs Ag/AgCl|Cl<sup>-</sup>(Sat.). O ligante 1,4-dt confere uma maior estabilidade ao centro metálico na forma reduzida (Ru<sup>2+</sup>), visto que apresentou um valor de  $E_{1/2}$  mais positivo que o complexo precursor *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] cujo  $E_{1/2}$  foi medido em 590 mV sob as mesmas condições experimentais. Como o ligante 1,4-dt tem somente átomos de enxofre doadores, essa estabilização do Ru<sup>II</sup> pode estar relacionada à participação dos orbitais d $\pi$  vazios do átomo de enxofre na interação  $\pi$ -backbonding.<sup>67</sup>(SANTIAGO et al., 2006)<sup>12</sup> Esses dados estão de acordo com aqueles obtidos no UV-Vis, que indica a estabilização do complexo com a coordenação do 1,4-dt em relação ao seu precursor.

Figura 17 – Voltamograma cíclico para o eletrodo de carbono vítreo na presença de solução aquosa saturada do íon complexo Ru-Cl contendo KCl 0,10 mol L<sup>-1</sup>.

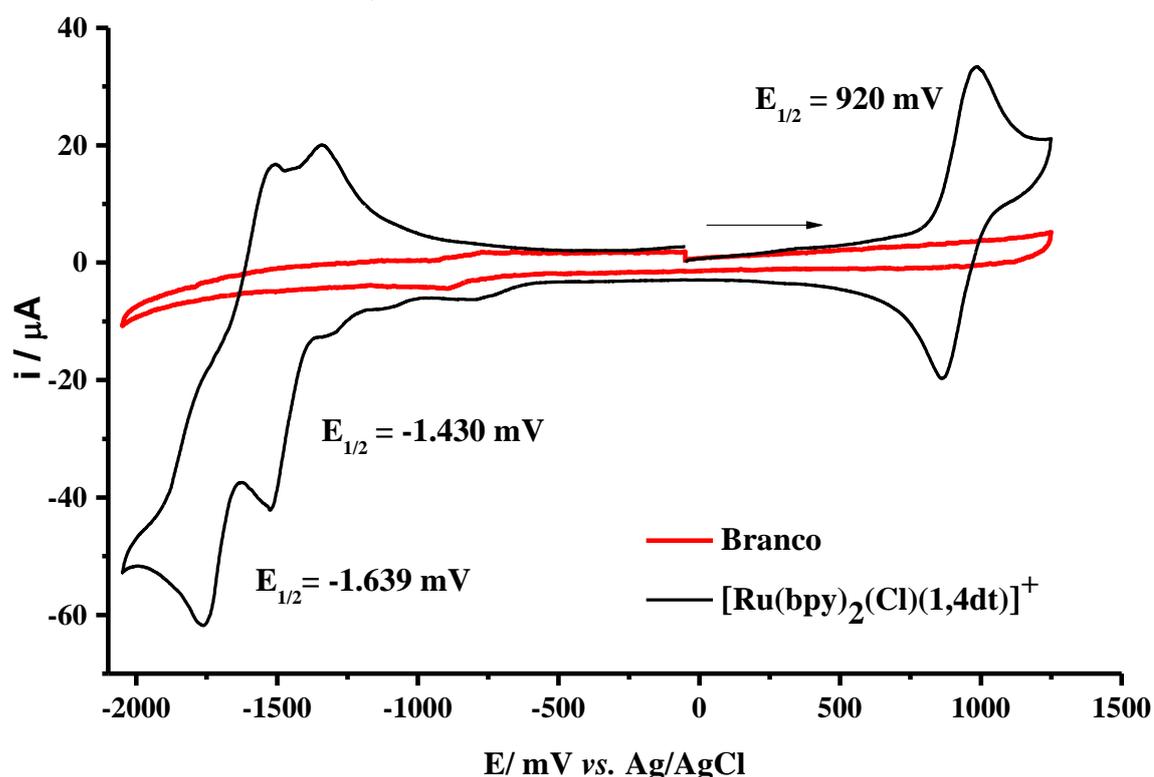


Fonte: Elaborado pelo Autor

Para obter informações eletroquímicas em um intervalo maior de potencial, voltamogramas foram obtidos para o complexo dissolvido em acetonitrila contendo PTBA 0,10 mol L<sup>-1</sup> conforme apresentado na Figura 18. Acetonitrila, embora seja coordenante, foi necessariamente usada devido à alta solubilidade do complexo nesse solvente além da possibilidade da ampliação da faixa de potencial aplicada em comparação com aquela usada para soluções aquosas.

Observa-se a existência de um único processo reversível (Figura 18) na região mais positiva com potencial de meia onda ( $E_{1/2}$ ) em 920 mV vs Ag/AgCl|Cl<sup>-</sup>(Sat.) atribuído ao par redox Ru<sup>3+/2+</sup>.<sup>62</sup> Comparativamente ao valor do  $E_{1/2}$  obtido em solução aquosa, este valor mais positivo indica que a acetonitrila está coordenada ao centro metálico causando uma estabilização do estado reduzido. A coordenação da acetonitrila indica que o complexo tem um ligante lábil conforme o desejado.

Figura 18 – Voltamograma cíclico para o eletrodo de carbono vítreo na presença do íon complexo Ru-Cl em acetonitrila contendo PTBA 0,10 mol L<sup>-1</sup>.



Fonte: Elaborado pelo Autor

Os resultados de eletroquímica vão ao encontro dos resultados de DFT que sugere o HOMO tem maior contribuição do Ru (Figura 16) independente da substituição do ligante Cl<sup>-</sup>. Na região negativa do voltamograma, observa-se os processos redox com  $E_{1/2}$  em -1430 e -1639 mV vs Ag/AgCl|Cl<sup>-</sup>(Sat.), atribuídos aos processos redox que ocorrem nos orbitais vazios

de menor energia, que de acordo com a literatura<sup>62</sup> e com base nos cálculo de DFT, tem contribuição predominantemente do ligante bipyridina.

Tabela 4 – Valores dos parâmetros eletroquímicos para o complexo Ru–Cl em solução de acetonitrila contendo PTBA 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

V (mV/s)	$\Delta E_p$ (mV)	$E_{1/2}$	$I_{pa}/I_{pc}$
25	83	920	1,04
50	99	919	0,99
75	107	917	1,00
100	111	919	1,04
125	121	919	1,03
150	128	917	0,99
175	134	920	1,03
200	141	921	0,98

Fonte: Elaborado pelo Autor

Os valores apresentados na Os resultados de eletroquímica vão ao encontro dos resultados de DFT que sugere o HOMO tem maior contribuição do Ru (Figura 16) independente da substituição do ligante Cl<sup>-</sup>. Na região negativa do voltamograma, observa-se os processos redox com  $E_{1/2}$  em -1430 e -1639 mV vs Ag/AgCl|Cl<sup>-</sup><sub>(Sat.)</sub>, atribuídos aos processos redox que ocorrem nos orbitais vazios de menor energia, que de acordo com a literatura<sup>62</sup> e com base nos cálculo de DFT, tem contribuição predominantemente do ligante bipyridina.

Tabela 4 indicam que o processo redox Ru<sup>III/II</sup> do complexo em acetonitrila apresenta comportamento de sistema reversível. Os valores de  $\Delta E_p$  apresentaram uma pequena variação com a velocidade de varredura e valores maiores que o valor teórico (59 mV).<sup>68</sup>

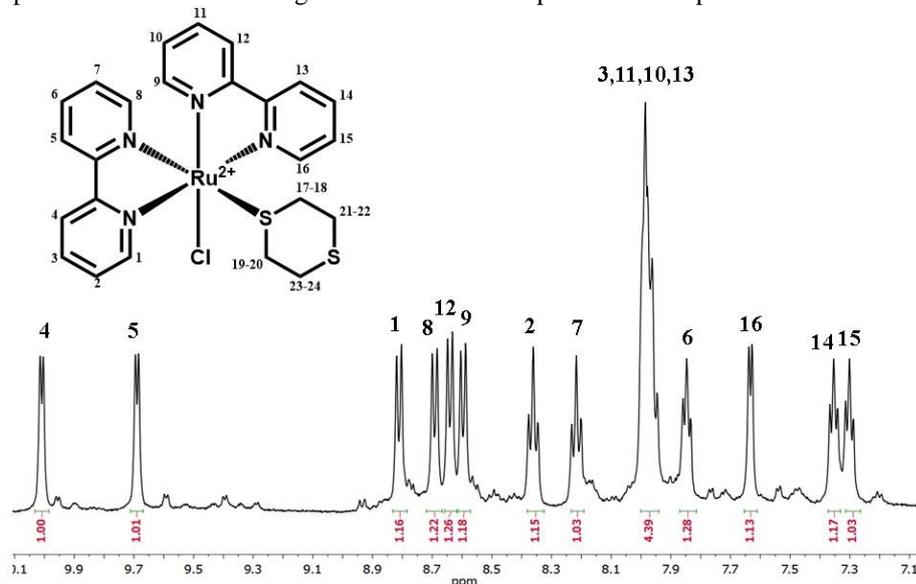
#### 4.1.4 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C

O espectro de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de <sup>1</sup>H do complexo Ru–Cl em acetona deuturada é apresentado na para o complexo.Figura 19 e o espectro em uma região mais ampla é apresentado no Apêndice (Figura A2). A atribuição dos sinais foram feitas com base na literatura<sup>69</sup> conforme descrito na Figura 19 e no espectro bidimensional COSY para evidenciar a relação entre hidrogênios ligados a carbonos vizinhos (Figura 20).

Begun<sup>69</sup> e colaboradores mostraram que para complexos *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>L], onde L = ligante benzenoditiolatos bidentados simétricos e assimétricos, o espectro de RMN-<sup>1</sup>H apresenta 10 picos referentes aos 16 prótons dos ligantes bpy devido à assimetria causada por dois substituintes diferentes (S e SO<sub>2</sub>) e quando L é simétrico, possuem substituintes iguais, o

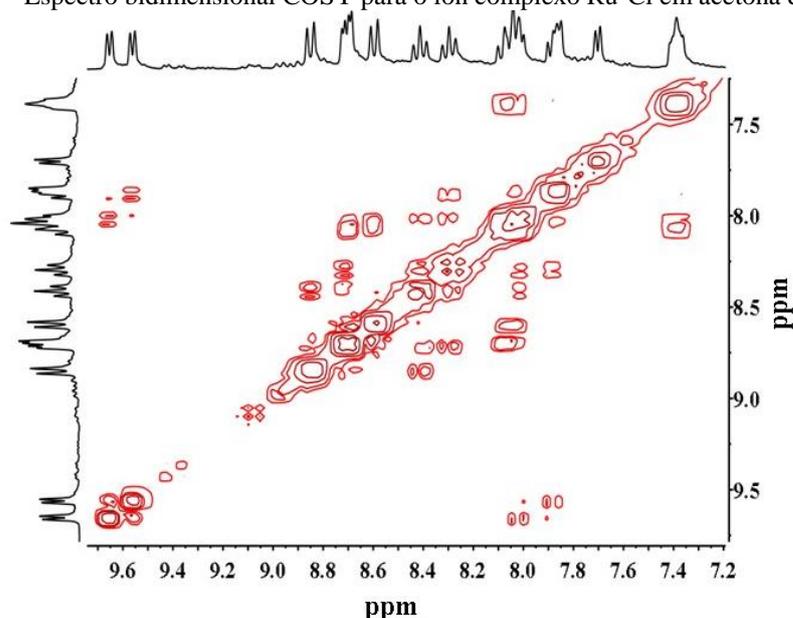
espectro apresenta 4 picos referentes aos 8 prótons da bpy devido à simetria da molécula causada por este ligante. Resultados parecidos também foram reportados por Zhanao e colaboradores,<sup>70</sup> que mostraram que o espectro do complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>] apresenta 8 sinais referentes aos 16 prótons dos dois ligantes bipyridínicos e com a substituição dos Cl<sup>-</sup> por um ligante não simétrico, 16 sinais são observadas referentes aos 16 prótons das bpy, o que indica a perda da simetria do complexo. Complexos como *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] onde L = nicotinamida também apresentaram-se simétricos de acordo com resultados de RMN <sup>1</sup>H.<sup>55</sup>

Figura 19 – Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de <sup>1</sup>H para o íon complexo Ru-Cl em acetona deuterada.



Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 20 – Espectro bidimensional COSY para o íon complexo Ru-Cl em acetona deuterada.

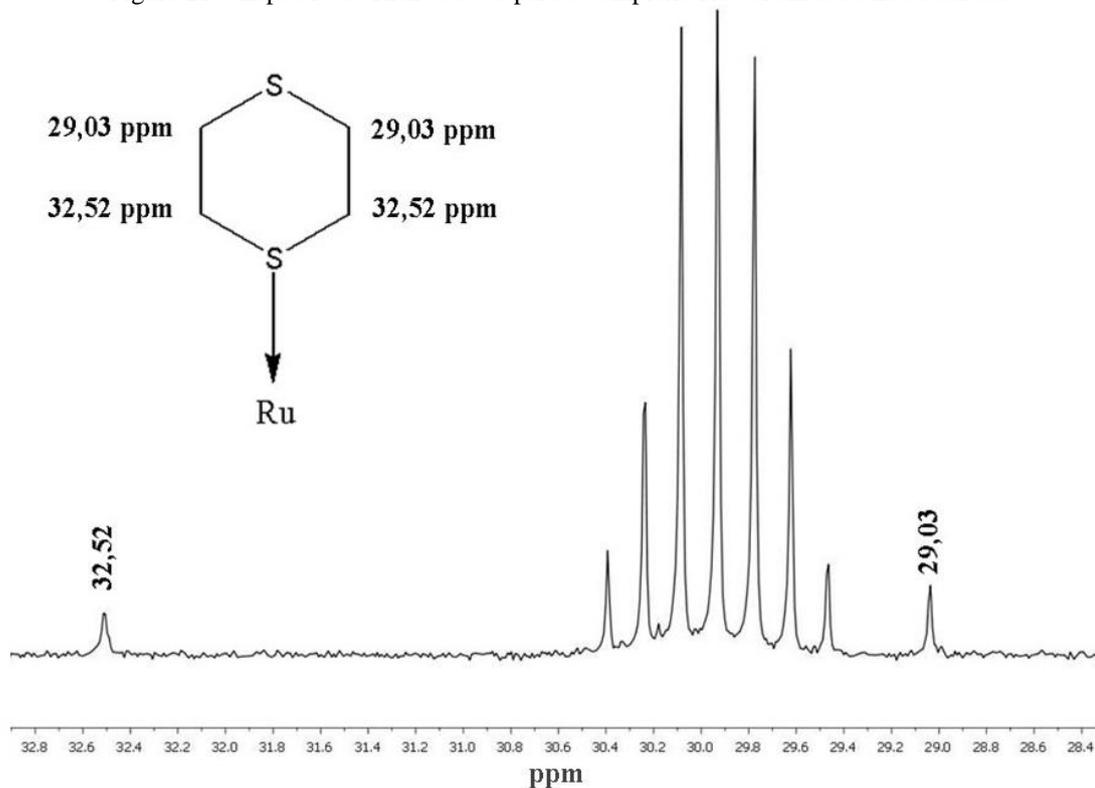


Fonte: Elaborado pelo Autor

Com base nesses resultados previamente reportados supracitados, o complexo Ru–1,4-dt com o ligante 1,4-dt coordenado de forma bidentada ou com dois ligantes 1,4-dt ligados ao Ru seria simétrico e deveria apresentar somente 8 sinais na região  $sp^2$  referentes aos dois ligantes bpy. O espectro de RMN  $^1H$  apresentado na Figura 19 apresenta 13 sinais com integração para os 16 prótons das bpy indicando, dessa forma, uma configuração *cis* para o complexo.

Os picos característicos do ligante 1,4-dt aparecem na mesma região que os sinais do solvente, bem como a água presente na acetona, tornando difícil a visualização dos sinais nesta região. Deste modo, a confirmação do ligante 1,4-dt na esfera de coordenação do complexo sintetizado foi realizada pela técnica de RMN  $^{13}C$  (Figura 21), onde pode-se verificar a presença de dois sinais distintos de carbono em 29,03 e 32,52 ppm. Esses picos confirmam a presença do ligante 1,4-dt coordenado ao Ru(II), sendo o sinal de campo mais alto associado aos carbonos mais próximo ao Ru e o sinal em região de campo mais baixo associados aos carbonos mais distantes do centro metálico. Os sinais intensos no espectro da Figura 21 são característicos do solvente. O espectro de RMN de  $^{13}C$  para o complexo Ru–Cl em uma região mais ampla é apresentado na Figura A-3.

Figura 21 – Espectro de RMN de  $^{13}C$  para o complexo Ru–Cl em acetona deuterada.



Fonte: Elaborado pelo Autor

Esses dados, indicam que o 1,4-dt está coordenado ao Ru<sup>2+</sup> por apenas um átomo de enxofre e de acordo com os espectros de RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C pode-se concluir que o complexo foi obtido com um satisfatório grau de pureza.

#### 4.1.5 Análise Elementar

As análises elementares de hidrogênio, carbono, nitrogênio e enxofre do composto sintetizado foram efetuadas por procedimentos microanalíticos. Os resultados estão relacionados na Tabela 5 e são consistentes com um ligante lábil, apresentando-se valores mais aproximados para o complexo Ru-OH<sub>2</sub> e indicam também que o complexo foi obtido com um bom grau de pureza.

Tabela 5 – Resultado da análise elementar do complexo Ru-Cl.

	% C	% H	% N	% S
<b>Ru-OH<sub>2</sub></b>	34,25	3,11	6,66	7,62
<b>Ru-Cl</b>	33,56	2,82	6,52	7,46
<b>Ru-1,4-dt</b>	35,00	2,94	6,80	7,79
<b>EXPERIMENTAL</b>	34,23	3,20	7,59	7,31

Fonte: Elaborado pelo Autor

## 4.2 Caracterização da monocamada do complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(Cl)(1,4-dt)]<sup>+</sup>

### 4.2.1 Espectroscopia SERS:

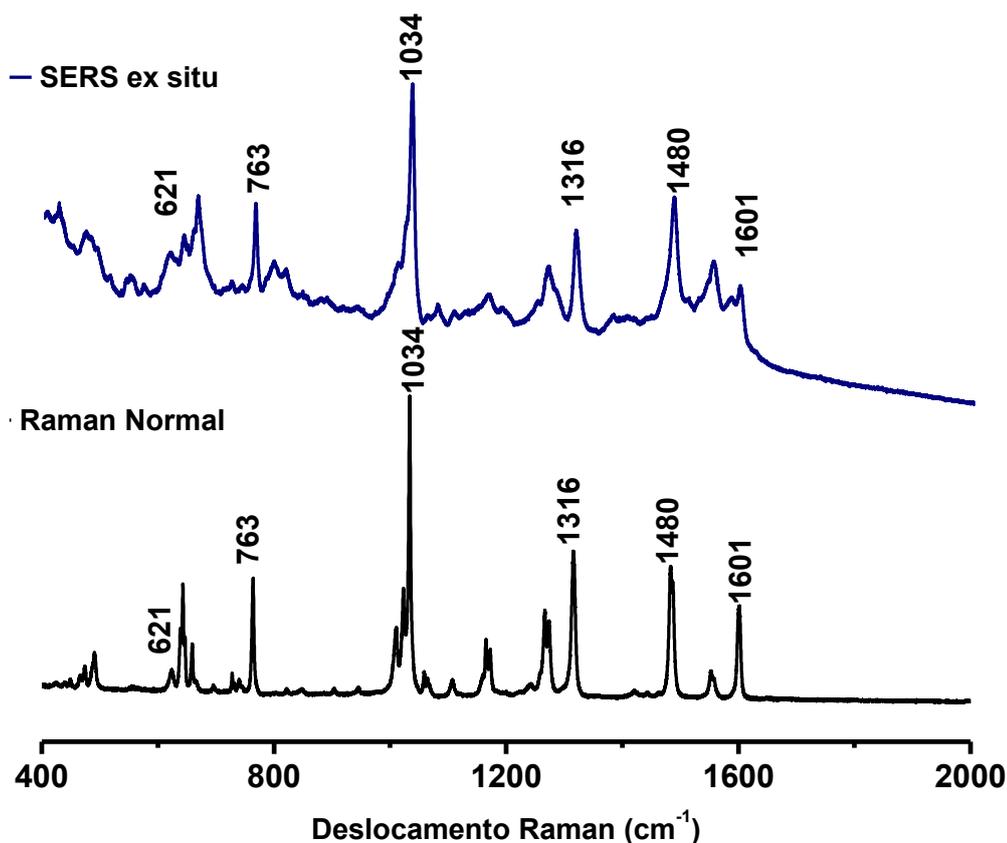
O espectro SERS *ex situ* para a monocamada do complexo em superfície de Au é apresentado na Figura 22. Para fins de comparação, o espectro Raman normal do composto também é apresentado.

As atribuições dos modos vibracionais dos ligantes bipyridínicos e 1,4-dt são apresentadas na Tabela 2. Como pode ser observado, há uma similaridade entre o espectro Raman e SERS do complexo Ru-Cl, em que é consistente com a presença deste adsorvido na superfície de ouro.

O espectro SERS do complexo Ru-Cl, apresenta uma intensificação relativa nas bandas de menor intensidade na região de 400 á 650 cm<sup>-1</sup> atribuídas aos modos de  $\nu(\text{CS})$  e das bandas em 800 a 1600 cm<sup>-1</sup> referentes aos modos de  $\beta(\text{CH})$  do ligante 1,4-dt. Ocorre também uma diminuição da intensidade relativa das bandas em aproximadamente 1600 cm<sup>-1</sup> atribuídas

aos modos de estiramento  $\nu(\text{CC}+\text{CN})$  dos anéis aromáticos. Baseado nas regras de seleção de superfície,<sup>71</sup> esses dados sugerem que o ligante 1,4-dt está mais próximo da superfície que os ligantes bpy, ocorrendo adsorção por meio do átomo de S do ligante 1,4-dt que é o único sítio de adsorção do complexo. Resultados similares têm sido observados para a monocamada formada com o complexo  $[\text{Ru}(\text{CN})_5(1,4\text{dt})]^{3-}$  em superfície de Au.<sup>52</sup>

Figura 22 – Espectro Raman normal e SERS *ex situ* do complexo Ru-Cl no estado sólido e adsorvido sobre Au, respectivamente.  $\lambda_0=785$  nm.



Fonte: Elaborado pelo Autor

#### 4.2.2 Impedância Eletroquímica

Os experimentos de impedância eletroquímica realizados utilizando as espécies de prova hexacianoferrato e hexaamina de rutênio (II), usualmente usados para estudar a formação de monocamadas, não apresentaram resultados satisfatórios. Então, para acompanhar a formação da monocamada do complexo Ru-Cl, experimentos de impedância foram realizados utilizando somente eletrólito de suporte tampão fosfato (PBS - *phosphate buffer solution*) com pH igual a 7,0 e na ausência de moléculas redox.

Nesse estudo, o potencial aplicado foi equivalente ao  $E_{1/2}$  (845 mV) do complexo Ru-Cl em água, logo, a medida que a quantidade de complexo na superfície é aumentada, o acúmulo de carga no eletrodo de Au será menor, diminuindo, assim, a capacitância. Parte dessa carga será usada para oxidar o complexo por consequência na diminuição do ângulo de fase para a mesma frequência aplicada.

Figura 23 – Gráfico de Bode para o sistema Au/SAM/eletrólito em diferentes tempos de imersão do eletrodo na solução contendo o complexo Ru-Cl.

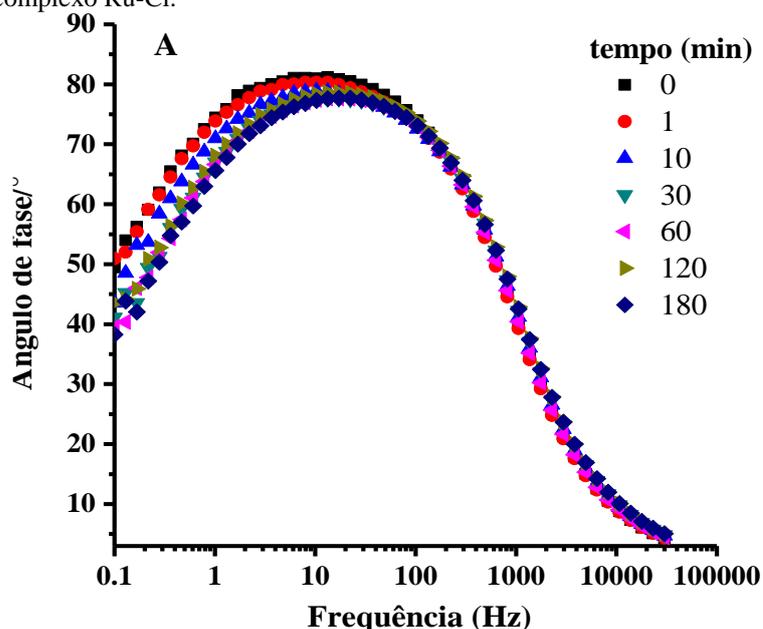
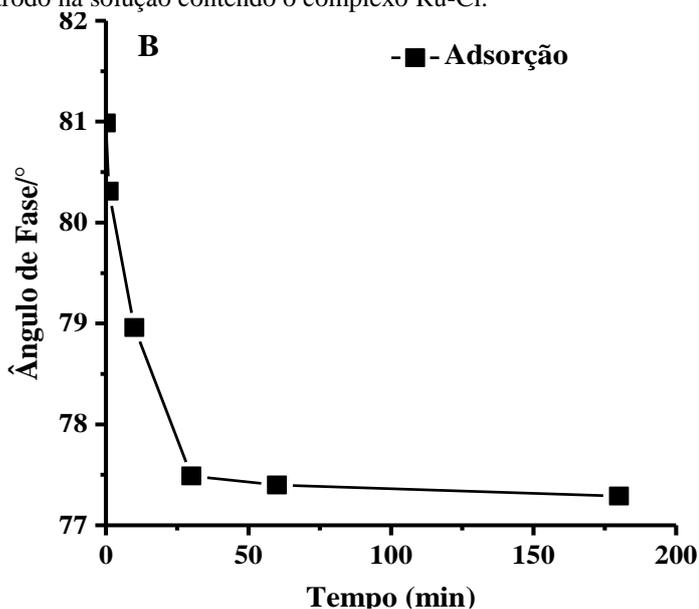


Figura 24- Gráfico do ângulo de fase em função do tempo de imersão do eletrodo na solução contendo o complexo Ru-Cl.



O gráfico de Bode apresentado na Figura 23 apresenta as curvas obtidas do eletrodo de ouro para diferentes tempos de imersão do substrato na solução do complexo, onde observa-se uma diminuição do ângulo de fase com o aumento do tempo de imersão até que essa curva não varie significativamente. Os valores dos ângulos de fase foram escolhidos para baixas frequências (10 Hz) para que pudesse ser observado a ocorrência de mudanças no ângulo de fase.

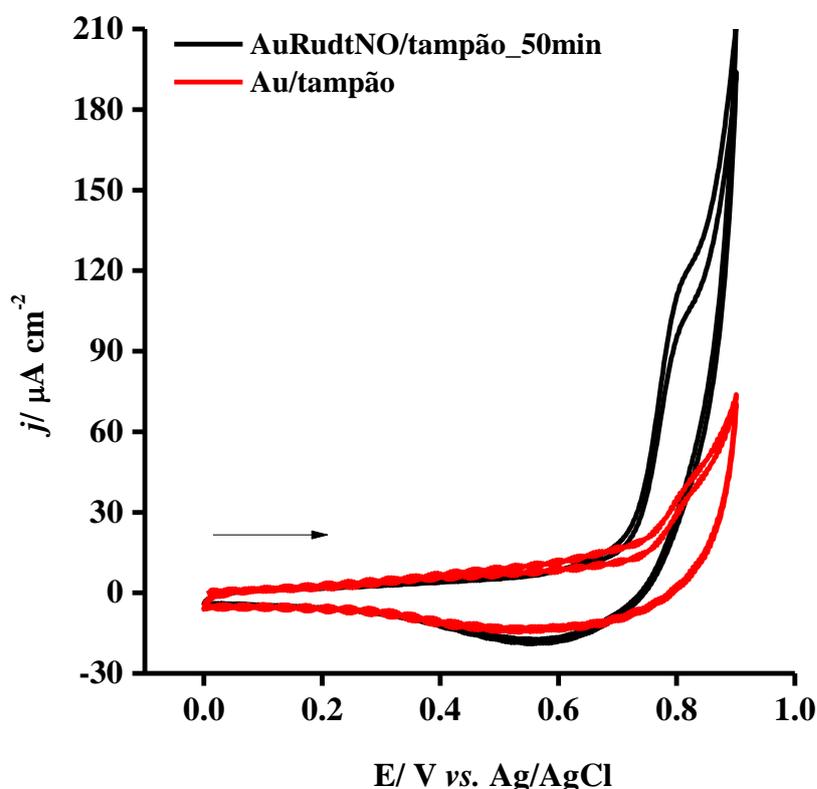
Os resultados (Figura 24) obtidos indicam que em aproximadamente 30 min ocorre a estabilização do ângulo de fase indicando, assim, que o processo de adsorção está próximo de alcançar o equilíbrio. A pequena variação após esse tempo pode estar relacionada à organização estrutural da monocamada do complexo na superfície.<sup>72, 73</sup>

### 4.3 Estudo de Interação da monocamada do complexo com NO

O estudo de interação do NO com o complexo adsorvido no eletrodo de Au foi realizado pela técnica de voltametria cíclica. A Figura 25 ilustra o voltamograma obtido para o eletrodo de ouro limpo imerso na solução contendo o tampão PBS (em vermelho) e o para a monocamada do complexo, o qual foi previamente imerso em uma solução saturada de NO por 50 min, lavado e em seguida levado à célula eletroquímica (em preto). É observado um aumento de corrente acima de 0,7 V em que aparece tanto na voltametria para o eletrodo limpo, quanto para a monocamada do complexo Ru-Cl, indicando que este aumento de corrente pode estar associado ao processo de oxidação do Au.

Nesse estudo, era esperado obter um processo eletroquímico na região menos positiva do voltamograma referente ao par redox  $\text{NO}^{0/+}$ , caracterizando sua coordenação ao  $\text{Ru}^{2+}$ . No entanto esse sistema não apresentou resposta eletroquímica de coordenação de NO como pode ser observado na Figura 25. Esse resultado pode estar relacionado ao fato de que o complexo cujos ligantes são fortes  $\pi$ -retiradores de elétrons, apresenta um potencial eletroquímico alto e este é ainda deslocado para regiões mais positivas no voltamograma quando adsorvido em superfície de Au<sup>45</sup>, o que diminui a disponibilidade de elétrons do  $\text{Ru}^{2+}$  para a coordenação com NO.

Figura 25 – Voltamograma cíclico para o eletrodo de Au limpo imerso na solução de tampão PBS 0,1 mol L<sup>-1</sup> e da monocamada do complexo Ru-Cl previamente imerso na solução saturada de NO.



Fonte: Elaborada pelo Autor

Esse resultado, entretanto, indicou que o sistema de monocamada do complexo Ru-Cl não é adequado para detecção de NO.

#### 4.4 Caracterização do complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(1,4-dt)NO](PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub>

Os estudos anteriores indicaram que a monocamada do complexo Ru-Cl não é viável para a detecção de NO, uma vez que este ligante não se coordenou ao centro metálico dos íons complexos de *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(Cl)(1,4-dt)]<sup>+</sup> adsorvidos sobre eletrodo de ouro. Consequentemente, este sistema não apresenta viabilidade para realização de estudos de liberação e/ou detecção de NO. Visto as dificuldades com a estratégia anterior, uma nova rota de síntese foi realizada visando obter um complexo já contendo os ligantes 1,4-dt e NO em sua esfera de coordenação.

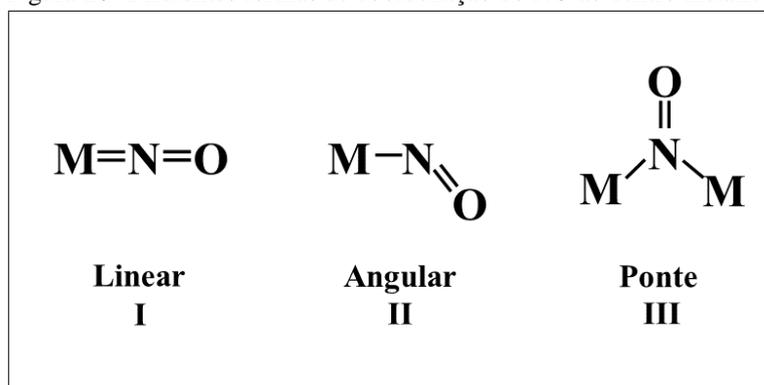
A síntese a partir da reação entre o precursor *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(Cl)(1,4-dt)]<sup>+</sup> e NO também não rendeu o complexo desejado. Por outro lado, a rota sintética descrita a seguir apresentou sucesso na obtenção do complexo desejado. O complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(NO)<sub>2</sub>],

obtido a partir do complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], foi utilizado como precursor para a síntese do complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(1,4-dt)(NO<sub>2</sub>)]PF<sub>6</sub> que após a conversão química do ligante NO<sub>2</sub><sup>-</sup> a NO obteve-se o nitrosilo complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(1,4-dt)NO](PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub> conforme sugerido pelos resultados obtidos nos estudos de caracterização. Tal complexo foi caracterizado utilizando as técnicas de infravermelho, UV-Vis, voltametria cíclica, RMN <sup>1</sup>H e COSY como descrito a seguir.

#### 4.4.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

A coordenação do NO ao centro metálico pode ocorrer de maneiras distintas, a saber linear, angular e ponte conforme ilustrado na Figura 26. Isso se deve a possibilidade de estados de oxidação distintos para esse ligante: NO<sup>+</sup>, NO<sup>-</sup> e NO<sup>0</sup>.<sup>22</sup> Considerando o diagrama de orbital molecular do NO (ver Figura 2), a remoção de um elétron no orbital molecular π\* para formar o NO<sup>+</sup> aumenta a ordem de ligação para 3, enquanto a adição de um elétron formando o NO<sup>-</sup> diminui a ordem de ligação para 2. Assim, a distinção entre as geometrias linear e angular pode ser feita usando o valor da banda relacionada ao modo vibracional ν(NO), ou seja, se esse valor for maior que 1620 cm<sup>-1</sup> a geometria da ligação é linear, e abaixo de 1610 cm<sup>-1</sup> angular.<sup>74</sup>

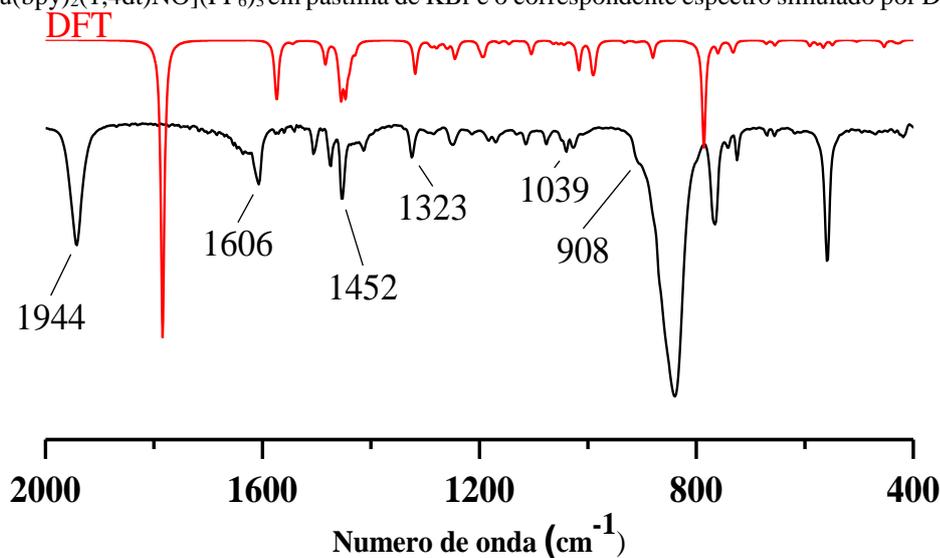
Figura 26- Diferentes formas de coordenação do NO ao centro metálico.



Fonte: Elaborado pelo Autor

O espectro vibracional na região do infravermelho (IR) do complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(1,4-dt)NO](PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub> disperso em pastilha de KBr e o espectro calculado por DFT são apresentados na Figura 27. O espectro experimental de infravermelho na região de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> encontra-se ilustrado na Figura A4.

Figura 27- Espectro vibracional na região do infravermelho experimental do complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(1,4dt)NO](PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub> em pastilha de KBr e o correspondente espectro simulado por DFT.



Fonte: Elaborado pelo Autor

A principal banda do espectro de IR do complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(1,4-dt)NO](PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub> é observada em 1944 cm<sup>-1</sup> como pode ser observado na Figura 27. Essa banda é atribuída<sup>30</sup> ao estiramento da ligação NO. Assim, pode-se concluir que o ligante NO coordenado ao Ru(II) apresenta caráter essencialmente de NO<sup>+</sup> e portanto, apresenta uma geometria linear conforme ilustrado na estrutura I da Figura 26.

Tabela 6- Tentativa de atribuição do complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(1,4-dt)NO](PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub>.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )		Tentativa de Atribuição
Experimental	DFT	
559	*	$\nu(\text{PF}_6^-)$
765	785	$\omega(\text{CH})$
838	*	$\nu(\text{PF}_6^-)$
908	879	$\rho(\text{CH}_2)$
1039	1016	Respiração do anel
1323	1311	$\beta(\text{CH})$
1452	1446	$\beta(\text{CH})$
1606	1572	$\nu(\text{CC})$
1944	1783	$\nu(\text{NO})$

$\nu$  = estiramento;  $\beta$  = deformação angular no plano,  $\omega$  = wagging,  $\rho$  = rocking  
 \* o contra íon PF<sub>6</sub><sup>-</sup> não foi considerado no cálculo de DFT.

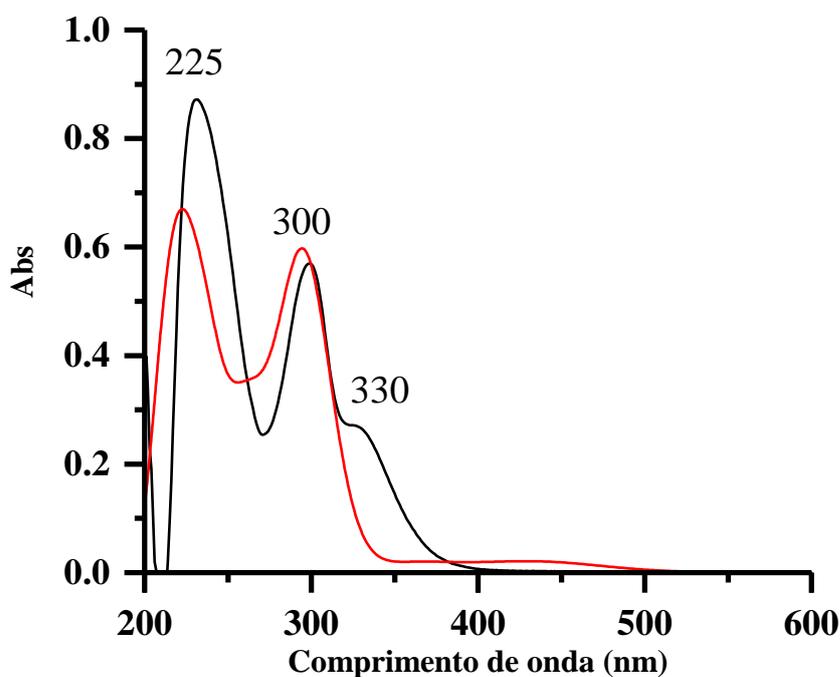
Fonte: Elaborado pelo autor

A atribuição das bandas observadas foi baseada em resultados previamente publicados<sup>64,60, 72</sup> para complexos semelhantes e pelo modos vibracionais calculados por DFT, uma vez que foi obtida uma boa concordância entre os espectros simulado e experimental. A atribuição das principais bandas encontra-se na Tabela 6. As bandas referentes ao ligante 1,4-dt em 2918 e 908  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas<sup>64</sup> aos modos vibracionais de  $\nu(\text{CH})$  e  $\rho(\text{CH}_2)$  de carbono  $\text{sp}^3$ . As bandas em 1606  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídos<sup>62, 75</sup> aos modos vibracionais  $\nu(\text{CC})$  dos ligantes bipyridínicos, bem como as bandas em 1452 e 1323  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas aos modos vibracionais de deformação angular  $\beta(\text{CH})$  e em 1039  $\text{cm}^{-1}$  atribuído ao modo de respiração do anel. Também foram observadas bandas em 838 e 559  $\text{cm}^{-1}$  as quais são atribuídas aos modos vibracionais do contra íon  $\text{PF}_6^-$ , indicando que os compostos se encontram na forma de um cátion complexo como esperado.

#### 4.4.2 Espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis.

O espectro eletrônico experimental e calculado por TD-DFT do íon complexo *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(1,4\text{-dt})\text{NO}]^{3+}$  estão ilustrados na Figura 28, bem como suas respectivas atribuições estão resumidas na Tabela 7 .

Figura 28 – Espectro de absorção na região do UV-Vis do íon complexo *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(1,4\text{-dt})\text{NO}]^{3+}$  em solução de NaTFA 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH = 2.



Fonte: Elaborado pelo Autor

Tabela 7- Atribuição das bandas do UV-Vis do complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(1,4-dt)NO]<sup>3+</sup>

$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{B3LYP}}/\text{nm}$	Atribuições
225	228	MLCT $d(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$
	239	LLCT $\pi^*(1,4\text{-dt}) \rightarrow d(\text{Ru}) - \pi^*(\text{NO})$
300	296	IL(bpy)
330	368	MLCT $d(\text{Ru}) \rightarrow d(\text{Ru}) - \pi^*(\text{NO})$
	413	MLCT $d(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$

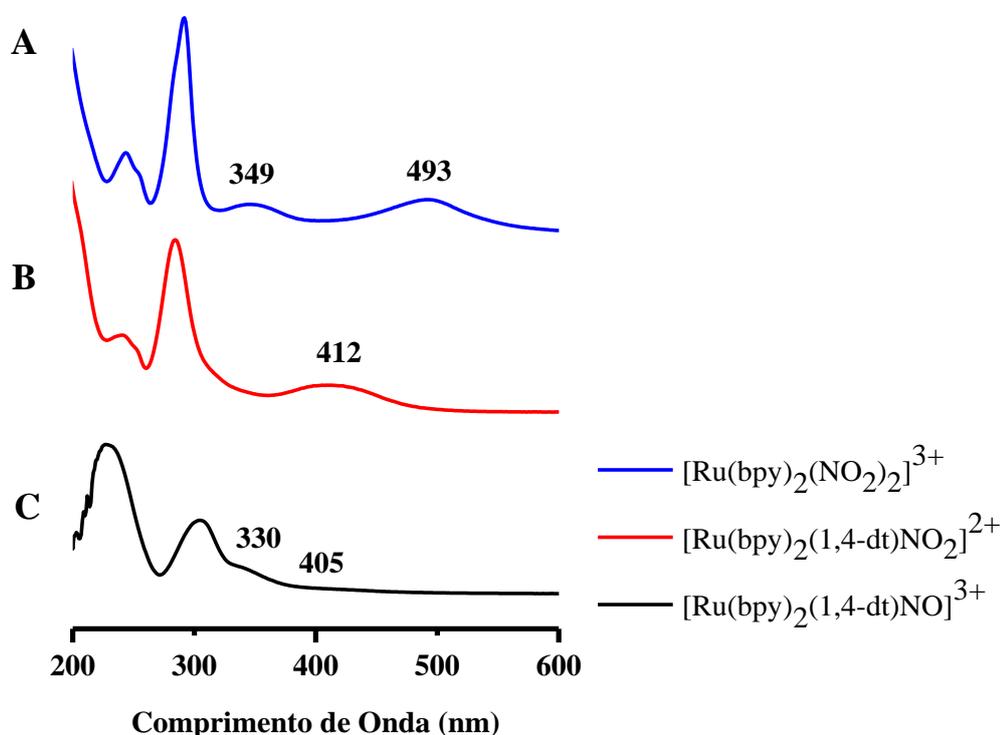
Fonte: Elaborado pelo Autor

O espectro do complexo apresenta três bandas, 225, 300 e 330 nm. De acordo com os dados teóricos (Tabela 7), a banda em 225 nm tem um caráter MLCT e LLCT do ligante bpy para o metal,  $d(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$ , e do ligante 1,4-dt para o NO,  $\pi^*(1,4\text{-dt}) \rightarrow (\text{Ru}) - \pi^*(\text{NO})$ , respectivamente. A banda em aproximadamente 300 nm foi atribuída a transição intraligante  $\pi - \pi^*(\text{bpy})$ . Na região de menor energia do espectro, observa-se uma banda com máximo de absorção em aproximadamente 330 nm foi atribuída<sup>13</sup> a uma transferência de carga metal-ligante com contribuição de  $d(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$  e  $d(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{NO})$ .

As energias da banda MLCT em complexos do tipo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, é dependente da capacidade  $\pi$ -receptor do ligante L, ou seja, quanto mais forte o caráter  $\pi$ -receptor de L maior a energia da transição.<sup>13</sup> Na Figura 29 ilustra os espectros dos complexos precursores *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(1,4-dt)NO<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> e do complexo final *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(1,4-dt)NO]<sup>3+</sup>.

Observa-se um deslocamento das bandas MLCT para valores de maior energia ao passo que há um aumento do caráter  $\pi$ -receptor do ligante. O espectro do complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] apresenta as bandas MLCT em 493 nm (Figura 29, espectro A), essas bandas são deslocadas para menores energias quando ocorre a substituição de um dos nitritos pelo ligante 1,4-dt (Figura 29, espectro B) e a conversão do segundo nitrito à NO causa ainda um maior deslocamento das bandas MLCT (Figura 29, espectro C).

Figura 29 – Espectros de absorção na região do UV-Vis dos *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(1,4-dt)NO<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> e do complexo final *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(1,4-dt)NO]<sup>3+</sup> em solução de NaTFA 0,1 mol L<sup>-1</sup>.



Fonte: Elaborado pelo Autor

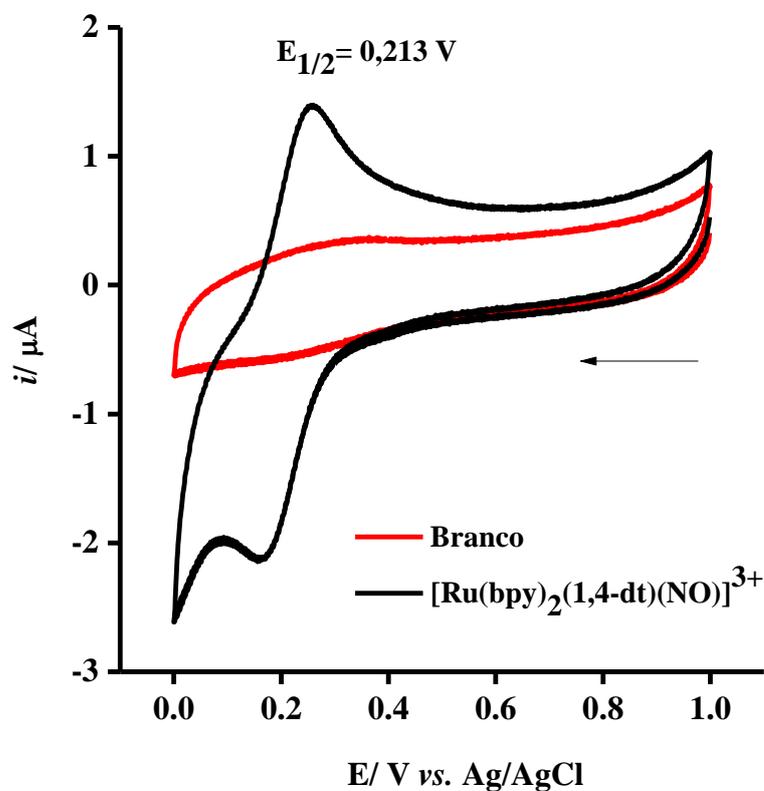
Esses dados sugerem o forte caráter  $\pi$ -receptor dos ligantes 1,4-dt e NO<sup>+</sup> em relação ao ligante NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, bem como indicam a presença destes na esfera de coordenação do metal.

#### 4.4.3 Eletroquímica

A Figura 30 apresenta o voltamograma cíclico obtido na presença do complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(1,4-dt)NO]<sup>3+</sup> em solução de NaTFA 0,1 mol L<sup>-1</sup> e pH = 2.

Pode-se observar no voltamograma a existência de um par redox com potencial de meia onda,  $E_{1/2}$ , em 213 mV vs Ag/AgCl|Cl<sup>-</sup><sub>(Sat.)</sub>. Este processo está associado ao par redox NO<sup>+0</sup>, segundo descrito na literatura<sup>13</sup> para complexos semelhantes. A coordenação de NO<sup>+</sup>, o qual é um ligante  $\pi$ -receptor forte, provoca uma grande estabilização dos orbitais  $d$  do centro metálico, cujo processo redox não é observado na faixa de potencial utilizada. Devido ao forte caráter  $\pi$ -aceptor do ligante NO que estabiliza os orbitais  $d$  do rutênio e o potencial do par redox Ru<sup>III/II</sup> é observado acima de 2.0 V vs. Ag/AgCl|Cl<sup>-</sup><sub>(Sat.)</sub>.

Figura 30- Voltamograma cíclico para o eletrodo de carbono na presença do íon complexo  $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(1,4\text{-dt})\text{NO}]^{3+}$  em solução de NaTFA  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH=2.



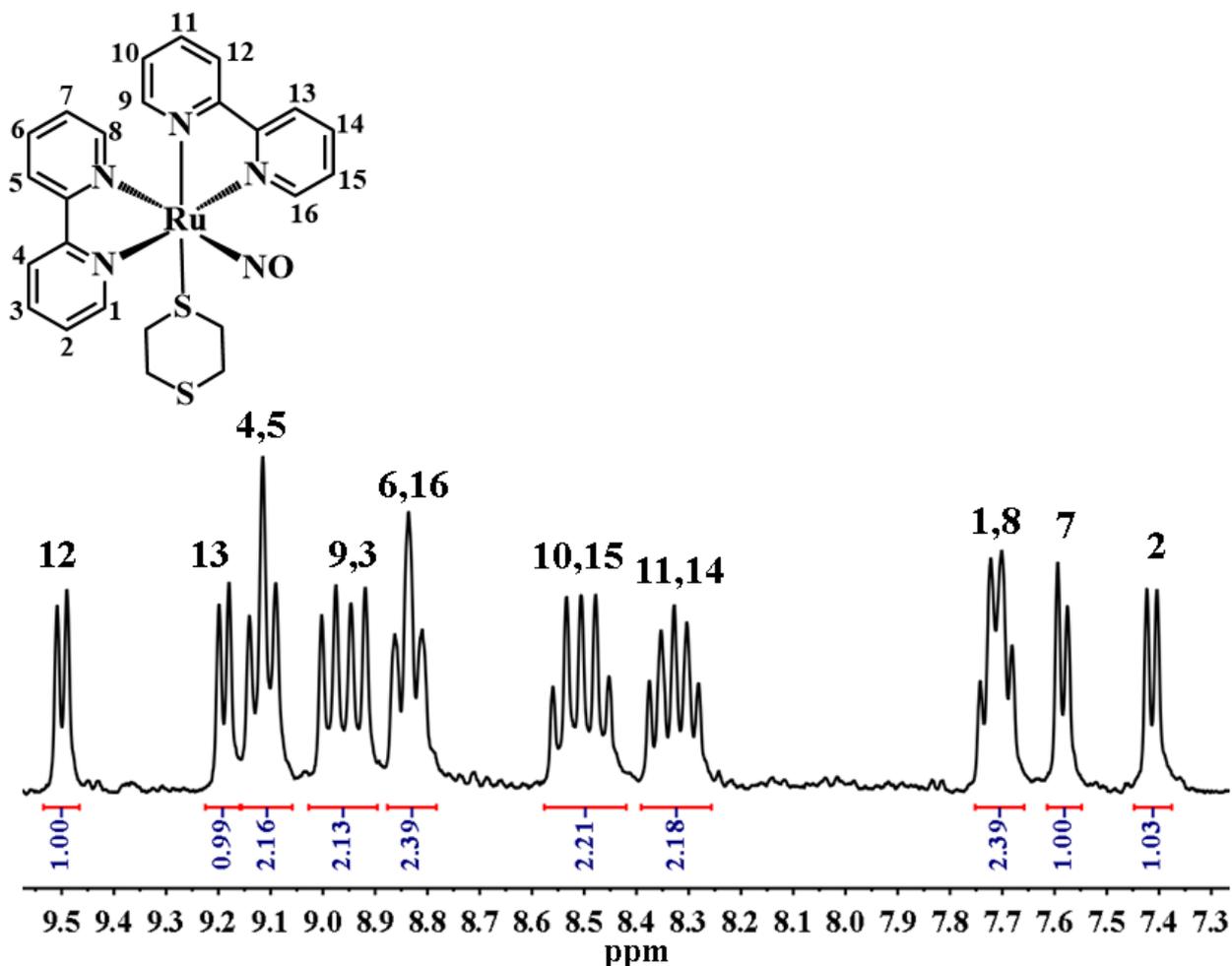
Fonte: Elaborado pelo Autor

#### 4.4.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de $^1\text{H}$ e COSY

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do complexo  $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(1,4\text{-dt})\text{NO}](\text{PF}_6)_3$ , em dimetil sulfóxido (DMSO) deuterado, é apresentado na Figura 31.

A configuração *cis* do complexo é confirmada pela existência de 10 sinais de hidrogênio na região  $^1\text{H}$  ligado a carbono  $\text{sp}^2$  (deslocamento químico,  $\delta > 5$ ) indicando que os próprios anéis piridínicos não são equivalentes. Este fato é também reportado na literatura<sup>69, 70</sup> para outros complexos bipyridínicos em configuração *cis*.

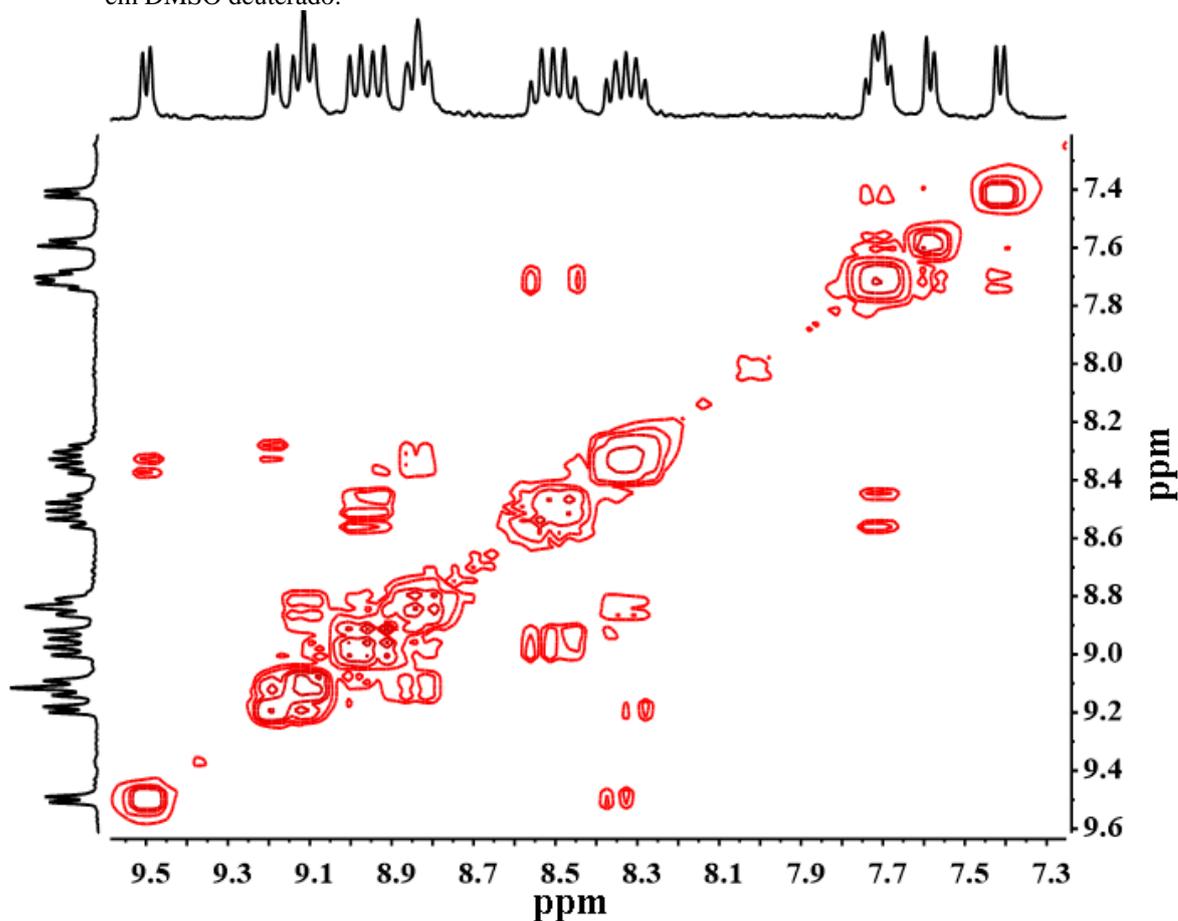
Figura 31- Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  para o íon complexo  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(1,4\text{-dt})\text{NO}]^{3+}$  em DMSO deuterado.



Fonte: Elaborado pelo Autor

Valores maiores de deslocamento químico ( $\delta$ ) são esperados para o anel piridínico na posição *trans* ao ligante  $\text{NO}^+$ , uma vez que, devido ao seu forte efeito  $\pi$ -retirador de elétrons, este pode desblindar os hidrogênios do anel. Neste sentido, e tomando como referência o trabalho realizado por Silva<sup>76</sup> e colaboradores sobre a síntese e caracterização dos complexos  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{isn})\text{NO}]^{3+}$ ,  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{im})\text{NO}]^{3+}$  e  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{SO}_3)\text{NO}]^+$ , seguiu-se a tentativa de atribuição dos sinais dos hidrogênios piridínicos com o auxílio do espectro 2D COSY (Figura 32), para evidenciar a relação entre hidrogênios ligados a carbonos vizinhos. A tentativa de atribuição dos sinais é apresentada na Figura 31.

Figura 32- Espectro bidimensional COSY para o íon complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(1,4-dt)NO]<sup>3+</sup> em DMSO deuterado.



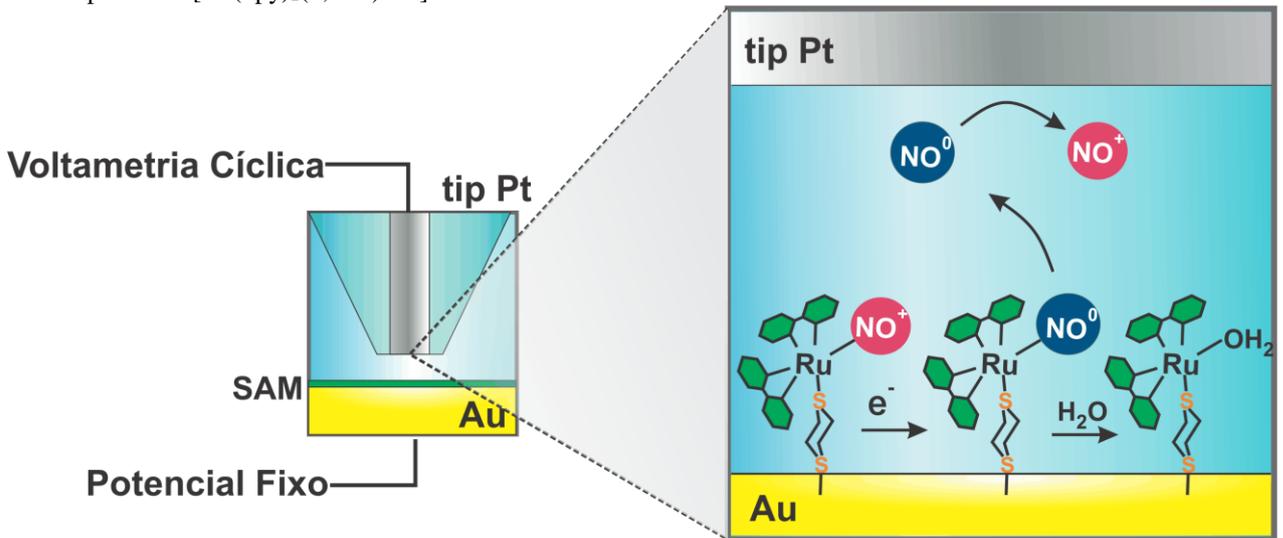
Fonte: Elaborado pelo Autor

## 4.5 Estudos de Liberação de NO via SECM

### 4.5.1 Liberação de NO

Os resultados apresentados a seguir representam a tentativa de se detectar o óxido nítrico gerado durante o processo de redução do complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(1,4-dt)NO]<sup>3+</sup> adsorvido sobre ouro por meio da técnica de SECM no modo SG/TC (*Substrate Generation-Tip Collection*). Neste trabalho, o óxido nítrico gerado no substrato é detectado diretamente na TIP de Pt, sendo o óxido nítrico a própria sonda redox, por apresentar um processo<sup>28</sup> irreversível de oxidação em torno de 800 mV vs (Figura A5). Ag/AgCl|Cl<sub>(Sat.)</sub> utilizado como sinal de resposta positiva à sua presença no meio como ilustrado na Figura 33.

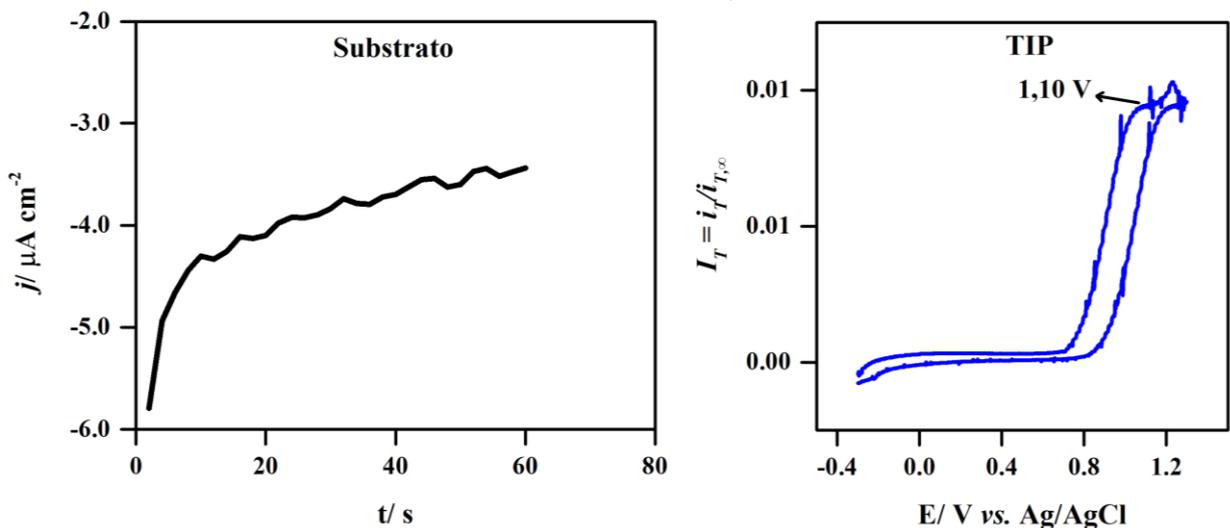
Figura 33 – Representação ilustrativa do modo SG/TC aplicado à detecção de NO liberado pela redução da SAM do complexo  $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(1,4\text{-dt})\text{NO}]^{3+}$  sobre ouro.



Fonte: Elaborado pelo Autor

O eletrodo de ouro modificado foi polarizado com potencial suficientemente negativo ( $-0,20\text{ V vs. Ag/AgCl}$ ) para promover a redução do  $\text{NO}^+$  coordenado ao complexo bipyridínico de rutênio adsorvido sobre o ouro. O  $\text{NO}^0$  formado, é substituído na esfera de coordenação por uma molécula de água, sendo, então, liberado no meio. O  $\text{NO}^0$  então liberado é prontamente oxidado durante a varredura cíclica de potencial na TIP devido à proximidade com o substrato (Figura 34).

Figura 34 – SG/TC para detecção de NO na TIP. (A) Eletrólise à potencial controlado ( $-0,20\text{ V}$ ) da SAM de  $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(1,4\text{-dt})\text{NO}]^{3+}$  sobre ouro. (B) Voltametria cíclica da TIP à  $0,20\text{ V s}^{-1}$  em uma solução eletrolítica de  $\text{KF } 0,10\text{ mol L}^{-1}$ . Distância TIP-Substrato =  $1,0\text{ }\mu\text{m}$ .



Fonte: Elaborado pelo Autor

Este estudo mostrou a capacidade na liberação controlada de NO em um regime de monocamada mediante a aplicação de potencial, utilizando-se um complexo bipyridínico de rutênio *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(1,4-dt)NO]<sup>3+</sup> adsorvido sobre ouro, bem como a potencialidade da técnica de SECM no modo de SG/TC para detecção de alvos moleculares redox ativos.

## 5 CONCLUSÃO

Os dados de caracterização estão de acordo com a estrutura proposta para o complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(Cl)(1,4-dt)](PF<sub>6</sub>). Os espectros de infravermelho e Raman apresentaram as bandas características dos modos vibracionais dos ligantes e os resultados obtidos via UV-Vis e eletroquímica indicam que o ligante 1,4-dt conferiu uma maior estabilidade ao centro metálico devido ao efeito de retrodoação que ocorre para os orbitais d vazios do ligante 1,4-dt, tornando o complexo mais estável com relação ao seu precursor. Os espectros de RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C sugerem que o ligante 1,4-dt está coordenado por apenas um átomo de enxofre e que o complexo foi obtido com grau de pureza satisfatório.

O resultados de caracterização da monocamada obtidos por SERS e Impedância indicam que o complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(Cl)(1,4-dt)]<sup>+</sup> adsorve espontaneamente sobre superfície de ouro, formando a monocamada do complexo por meio do átomo de enxofre do ligante 1,4-dt e a formação da monocamada ocorre após 60 min de modificação. Assim, os dados de caracterização estão de acordo com a estrutura proposta para o complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(Cl)(1,4-dt)]<sup>+</sup> e a formação da monocamada deste complexo também foi realizada. Contudo, o estudo de interação da SAM desse complexo com o NO não apresentou resposta eletroquímica indicando a coordenação de NO ao Ru(II). Esse resultado pode estar relacionado aos fortes grupos π-aceptores coordenados ao rutênio, os quais diminuem a disponibilidade de elétrons para a coordenação com NO.

Os dados de caracterização do complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(1,4-dt)NO]<sup>3+</sup> indicaram a presença dos ligantes na esfera de coordenação do metal de acordo com a estrutura proposta. Os estudos de liberação de NO a partir da monocamada automontada do complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(1,4-dt)NO]<sup>3+</sup> pela técnica de SECM indica que a molécula de NO é liberada da superfície por aplicação de potencial.

## REFERÊNCIAS

- 1 RUFFRAY, K. et al. Influence of the solvent, structure and substituents of ruthenium(II) polypyridyl complexes on their electrochemical and photo-physical properties. **Inorganica Chimica Acta**, Bagnols-sur-Cèze, v. 440, p. 26-37, 2016.
- 2 LITKE, S. V.; ERSHOV, A. Y.; MEYER, T. J. Photophysics of bis-bipyridyl nitro complexes of ruthenium(II) with pyridine ligands: Substituent effects. **Journal of Physical Chemistry A**, São Petersburgo, v. 118, n. 32, p. 6216-6222, 2014.
- 3 RUMINSKI, R. R. et al. Synthesis and characterization of bis bipyridyl ruthenium(II) and osmium(II) complexes with 5,5'-bis-tetrazolate and N,N-bis(tetrazol-5-yl)-amine. **Inorganica Chimica Acta**, Colorado Springs, v. 451, p. 135-142, 2016.
- 4 VOS, J. G.; KELLY, J. M. Ruthenium polypyridyl chemistry; from basic research to applications and back again. **Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)**, Irlanda, n. 41, p. 4869-4883, 2006.
- 5 AL., S. C. E. Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Ruthenium. In: SPRINGER (Ed.). **Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds I**, New York, 2007. p.117-214.
- 6 DE LA LLAVE, E. *et al.* Molecular and Electronic Structure of Self-Assembled Monolayers Containing Ruthenium(II) Complexes on Gold Surfaces. **Journal of Physical Chemistry C**, Buenos Aires, n. Ii, 2014.
- 7 COLASSON, B.; CREDI, A.; RAGAZZON, G. Light-driven molecular machines based on ruthenium(II) polypyridine complexes: Strategies and recent advances. **Coordination Chemistry Reviews**, Bolonha, v. 325, p. 125-134, 2015.
- 8 VÁZQUEZ, M.; MARTÍNEZ, M. Kinetic-mechanistic Studies on the Substitution Reactivity on the Core with Nucleosides and Nucleotides at Physiological pH. **Inorganic Chemistry**, Barcelona, v. 55, n. 13, p. 6731-6738, 2016.
- 9 CAMPAGNA, S. *et al.* **Photochemistry and photophysics of coordination compounds: Ruthenium**, New York, p. 45-100, 2007.
- 10 SWAVEY, S. et al. Synthesis, spectroscopic, and electrochemical studies of bis-ruthenium(II) polypyridyl complexes bridged by dipyrromethenes. **Inorganica Chimica Acta**, Dayton, p. 1-5, 2016.
- 11 CUI, B. B.; SHAO, J. Y.; ZHONG, Y. W. Bis-tridentate ruthenium complexes with a redox-active amine substituent: Electrochemical, spectroscopic, and DFT/TDDFT studies. **Organometallics**, Pequim, v. 33, n. 16, p. 4220-4229, 2014.
- 12 DE OLIVEIRA, R. S. et al. A ruthenium polypyridyl complex with the antihypertensive drug valsartan: Synthesis, theoretical calculations and interaction studies with human serum albumin. **Polyhedron**, Salvador, v. 114, p. 232-241, 2016.

- 13 SILVA, F. O. N. et al. Synthesis, characterization, and NO release study of the cis- and trans-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>)(NO)]<sup>+</sup> complexes. **European Journal of Inorganic Chemistry**, Weinheim, v. 2, n. 10, p. 2020-2026, 2006.
- 14 SALASSA, L. et al. EXAFS, DFT, light-induced nucleobase binding, and cytotoxicity of the photoactive complex cis-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(CO)Cl]<sup>+</sup>. **Organometallics**, Coventry, v. 29, n. 24, p. 6703-6710, 2010.
- 15 DE P. SILVA, M. D. S. et al. Novel heteroleptic ruthenium complexes for dye sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, Fortaleza, v. 314, p. 75-80, 2016.
- 16 DENG, H. et al. Synthesis, characterization, structures and DNA-binding properties of complexes [Ru(bpy)<sub>2</sub>(L)]<sup>2+</sup> (L = ptdb, ptda and ptdp) with asymmetric intercalative ligands. **Inorganica Chimica Acta**, Cantão, v. 358, n. 12, p. 3430-3440, 2005.
- 17 DASARI, S.; BERNARD TCHOUNWOU, P. Cisplatin in cancer therapy: Molecular mechanisms of action. **European Journal of Pharmacology**, Jackson, v. 740, p. 364-378, 2014.
- 18 MULAS, A. et al. Fast Electron Transfer Exchange at Self-Assembled Monolayers of Organometallic Ruthenium(II)  $\sigma$ -Arylacetylide Complexes. **Langmuir**, Rennes, v. 31, n. 25, p. 7138-7147, 2015.
- 19 HOWERTON, B. S.; HEIDARY, D. K.; GLAZER, E. C. Strained ruthenium complexes are potent light-activated anticancer agents. **Journal of the American Chemical Society**, Kentucky, v. 134, n. 20, p. 8324-8327, 2012.
- 20 MCCLEVERTY, J. A. chemistry of NO relevant to biology. **Chemical Review**, Bristol, v. 104, n. 2, p. 403-418, 2004.
- 21 KUMAR, S.; SINGH, R. K.; BHARDWAJ, T. R. Therapeutic role of nitric oxide as emerging molecule. **Biomedicine & Pharmacotherapy**, Punjab, v. 85, p. 182-201, 2017.
- 22 EDWARDS, A. D. Nitric oxide. **Therapeutic Drugs**, Londres, p. 3051-3064, 1998.
- 23 KOSHLAND, D. The molecule of the year. **Science**, New York, v. 258, n. 5090, p. 1861, 1992.
- 24 GULATI, K.; RAI, N.; RAY, A. Nitric Oxide and Anxiety. **Vitamins and Hormones**, Deli, v. 103, p. 169-192, 2017.
- 25 LUNDBERG, J. O.; GLADWIN, M. T.; WEITZBERG, E. Strategies to increase nitric oxide signalling in cardiovascular disease. **Nat Rev Drug Discov**, Estocolmo, v. 14, n. 9, p. 623-641, 2015.

- 26 XIANG, H.-J.; GUO, M.; LIU, J.-G. Transition-Metal Nitrosyls for Photocontrolled Nitric Oxide Delivery. **European Journal of Inorganic Chemistry**, Shanghai, v. 2017, n. 12, p. 1586-1595, 2017.
- 27 LIND, M. et al. Inducible nitric oxide synthase: Good or bad? **Biomedicine & Pharmacotherapy**, Victoria, v. 93, p. 370-375, 2017.
- 28 BEDIQUI, F. et al. Designing molecular materials and strategies for the electrochemical detection of nitric oxide, superoxide and peroxynitrite in biological systems. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Paris, v. 12, n. 34, p. 9976-9988, 2010.
- 29 MORI, V.; BERTOTTI, M. Nitric oxide solutions: Standardisation by chronoamperometry using a platinum disc microelectrode. **Analyst São Paulo**, v. 125, p.1629–1632, 2000.
- 30 DA SILVA, F. O. N. et al. NO donors cis-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(L)NO]<sup>3+</sup> and [Fe(CN)<sub>4</sub>(L)NO]<sup>-</sup> complexes immobilized on modified mesoporous silica spheres. **Polyhedron**, Fortaleza, v. 29, n. 18, p. 3349-3354, 2010.
- 31 WANG, P. G. et al. Nitric oxide donors: Chemical activities and biological applications. **Chemical Reviews**, Detroit, v. 102, n. 4, p. 1091-1134, 2002.
- 32 FRY, N. L.; MASCHARAK, P. K. Photoactive ruthenium nitrosyls as NO donors: How to sensitize them toward visible light. **Accounts of Chemical Research**, Santa Cruz, v. 44, n. 4, p. 289-298, 2011.
- 33 ROLAND, C. M. Self-Assembled Monolayer. **Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials**. Sendai, p. 2187-2490, 2014.
- 34 HAJDARI, Z. et al. Corrosion Protection of Cupronickel Alloy by Self-Assembled Films of Fatty Acids. **Journal of The Electrochemical Society**, Zagreb, v. 163, n. 5, p. C145-C155, 2016.
- 35 WU, L. et al. Self-assembled monolayers of perfluoroalkylsilane on plasma-hydroxylated silicon substrates. **Applied Surface Science**, Suzhou, v. 349, p. 683-694, 2015.
- 36 HAKAMADA, M.; KATO, N.; MABUCHI, M. Applied Surface Science Electrical resistivity of nanoporous gold modified with thiol self-assembled monolayers. **Applied Surface Science**, Kyoto, v. 387, p. 1088-1092, 2016.
- 37 HOLZE, R. The adsorption of thiophenol on gold - a spectroelectrochemical study. **Physical chemistry chemical physics**, Chemnitz, v. 17, p. 21364-21372, 2015.
- 38 GHOLAMREZAIE, F. Self-assembled monolayers in organic electronics. **The Royal Society of Chemistry**, Módena, 2016.

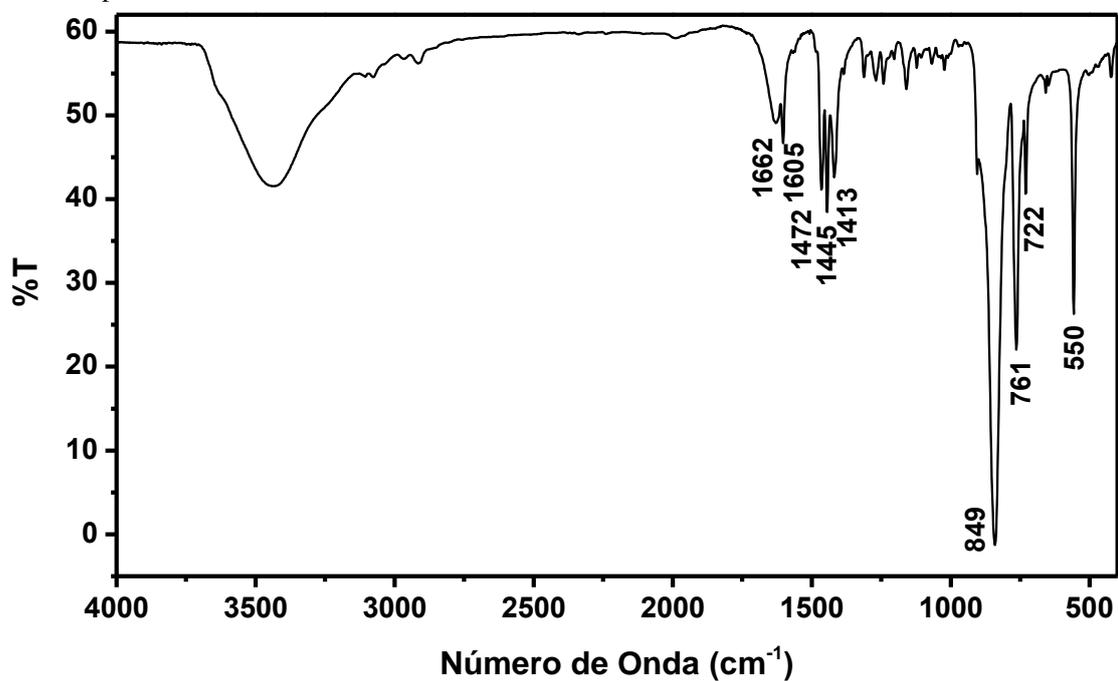
- 39 HÄKKINEN, H. The gold–sulfur interface at the nanoscale. **Nature Chemistry**, Jyväskylä, v. 4, n. 6, p. 443-455, 2012.
- 40 ZENASNI, O.; JAMISON, A. C.; LEE, T. R. The impact of fluorination on the structure and properties of self-assembled monolayer films. **Soft Matter**, Houston, v. 9, n. 28, p. 6356-6356, 2013.
- 41 BLANCHARD, P.-Y. et al. Self-Assembled Monolayers prepared from alkanethiols or dialkyl disulfides on Au: evidence of influence of the anchoring group. **ChemistrySelect**, Anjou, v. 1, n. 12, p. 3171-3174, 2016.
- 42 BHADRA, P. et al. Studies on varying n-alkanethiol chain lengths on a gold coated surface and their effect on antibody–antigen binding efficiency. **RSC Advance**, Chennai, v. 5, n. 98, p. 80480-80487, 2015.
- 43 BEDFORD, E. et al. An experimental and theoretical approach to investigate the effect of chain length on aminothiols adsorption and assembly on gold. **Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)**, Paris, v. 21, n. 41, p. 14555-61, 2015.
- 44 PAULO, T. R. D. F. et al. Understanding the equilibria of thio compounds adsorbed on gold by surface-enhanced raman scattering and density functional theory calculations. **Journal of Physical Chemistry C**, São Paulo, v. 117, n. 12, p. 6275-6283, 2013.
- 45 ABREU, D. D. S. et al. Release of cyanopyridine from a ruthenium complex adsorbed on gold: Surface-enhanced raman scattering, electrochemistry, and density functional theory analyses. **Journal of Physical Chemistry C**, Fortaleza, v. 118, n. 48, p. 27925-27932, 2014.
- 46 ECKERMANN, A. L. et al. Electrochemistry of redox-active self-assembled monolayers. **Coordination Chemistry Reviews**, Evanston, v. 254, n. 15-16, p. 1769-1802, 2010.
- 47 TICHA, L. A. et al. Self-assembled monolayer of cyclopentadienyl ruthenium thiolate schiff base-on-gold, for amperometric detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **International Journal of Electrochemical Science**, Cidade do Cabo, v. 9, n. 12, p. 7335-7350, 2014.
- 48 GONG, J. Structure and Surface Chemistry of Gold-Based Model Catalysts. **Chemical reviews**, Tianjin, v. 112, n. 5, p. 2987-3054, 2011.
- 49 MAEDA, H.; SAKAMOTO, R.; NISHIHARA, H. Rapid Electron Transport Phenomenon in the bis(terpyridine) Metal Complex Wire: Marcus Theory and Electrochemical Impedance Spectroscopy Study. **Journal of Physical Chemistry Letters**, Tokyo, v. 6, n. 19, p. 3821-3826, 2015.
- 50 FILIPPINI, G. et al. Free energy calculations in electroactive self-assembled monolayers (SAMs): Impact of the chain length on the redox reaction. **Journal of Physical Chemistry B**, Aubière, v. 115, n. 40, p. 11678-11687, 2011.

- 51 YOKOTA, Y. et al. Comparative studies of photoelectron spectroscopy and voltammetry of ferrocene-terminated self-assembled monolayers possessing different electron-donating abilities. **Journal of Physical Chemistry C**, Osaka, v. 118, n. 20, p. 10936-10943, 2014.
- 52 DE SOUSA, J. R. et al. Synthesis, characterization, and SAMs electroactivity of ruthenium complexes with sulfur containing ligands. **Journal of Organometallic Chemistry**, Fortaleza, v. 692, n. 17, p. 3691-3699, 2007.
- 53 ABREU, D. D. S. et al. Electrochemical, surface enhanced Raman scattering and surface plasmon resonance investigations on the coordination of cyanopyridine to ruthenium on surface. **Electrochimica Acta**, Fortaleza, v. 122, p. 204-209, 2014.
- 54 SULLIVAN, B. P.; SALMON, D. J.; MEYER, T. J. Mixed phosphine 2, 2'-bipyridine complexes of ruthenium. **Inorganic Chemistry**, Chapel Hill, v. 17, n. 12, p. 3334-3341, 1978.
- 55 SMITH, N. A. et al. Synthesis, characterisation and dynamic behavior of photoactive bipyridyl ruthenium(II)-nicotinamide complexes. **Inorganica Chimica Acta**, Coventry, p. 0-6, 2016.
- 56 HILL, C.; GODWIN, B. Y. J. B.; MEYER, T. J. The Preparation of Ruthenium Nitrosyl Complexes Containing 2,2'-Bipyridine and 1,10-Phenanthroline. **Inorganic Chemistry**, Chapel Hill, v. 10, n. 3, p. 1966-1969, 1971.
- 57 KEENE, F. R. et al. Oxidation of the Ligand in Nitro Complexes of Ruthenium(III). **Inorganic Chemistry**, Chapel Hill, v. 1915, n. 8, p. 1896-1903, 1980.
- 58 MA, W. et al. Investigating electron-transfer processes using a biomimetic hybrid bilayer membrane system. **Nature protocols**, Shanghai, v. 8, n. 3, p. 439-50, 2013.
- 59 AMEMIYA, S. et al. Scanning Electrochemical Microscopy. **Annual Review of Analytical Chemistry**, Pittsburgh, v. 1, n. 1, p. 95-131, 2008.
- 60 STEFFEN, C. et al. TmoleX--A Graphical User Interface for TURBOMOLE. **Journal of Computational Chemistry**, Union Road, v. 31, p. 2967-2970, 2010.
- 61 LU, T.; CHEN, F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. **Journal of Computational Chemistry**, Beijing, v. 33, n. 5, p. 580-592, 2012.
- 62 DE OLIVEIRA, R. S. et al. A ruthenium polypyridyl complex with the antihypertensive drug valsartan: Synthesis, theoretical calculations and interaction studies with human serum albumin. **Polyhedron**, Ondina, v. 114, p. 232-241, 2016.
- 63 HJELM, J.; VOS, J. G. Photostability, Electrochemistry, and Monolayers of  $[M(\text{bpy})_2(\text{trans-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene})L]^+$  (M = Ru, Os; L = Cl, H<sub>2</sub>O). **Langmuir**, Basel, n. 7, p. 7867-7870, 2000.

- 64 JENSEN, J. O. Vibrational frequencies and structural determination. **Spectrochimica Acta Part A**, Aberdeen, v. 686, p. 159-163, 2004.
- 65 CONSTABLE, E. C. et al. Investigating the effects of supramolecularly caging ligands in  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]^{2+}$  complexes. **Polyhedron**, Basel, v. 64, p. 38-44, 2013.
- 66 DODSWORTH, E. S. Solvatochromism. Toronto, p. 1950-1950, 1922.
- 67 SANTIAGO, M. O. et al. The versatility of the 1,4-dithiane ligand towards the coordination chemistry of ruthenium-phosphine complexes. **Polyhedron**, Fortaleza, v. 25, n. 7, p. 1543-1548, 2006.
- 68 POPE, M.; MCCLEVERTY, J.; MEYER, T. **Comprehensive Coordination Chemistry II**. 2004.
- 69 BEGUM, R. A. et al. Synthesis and characterization of ruthenium bis-bipyridine mono- and disulfinato complexes. **Inorganic Chemistry**, Toronto, v. 48, n. 5, p. 2018-2027, 2009.
- 70 LV, Z. et al. Synergistic oxygen atom transfer by ruthenium complexes with non-redox metal ions. **Dalton Transactions**, Wuhan, p. 45-48, 2016.
- 71 MOSKOVITS, M. Surface selection rules. **The Journal of Chemical Physics**, Toronto, v. 77, n. 9, p. 4408-4416, 1982.
- 72 GUPTA, C.; SHANNON, M. A.; KENIS, P. J. A. Electronic properties of a monolayer-electrolyte interface obtained from mechanistic impedance analysis. **Journal of Physical Chemistry C**, Champaign, v. 113, n. 21, p. 9375-9391, 2009.
- 73 KENIS, P. J. A.; SHANNON, M. A.; GUPTA, C. Mechanisms of charge transport through monolayer-modified polycrystalline gold electrodes in the absence of redox-active moieties. **Journal of Physical Chemistry C**, Champaign, v. 113, n. 11, p. 4687-4705, 2009.
- 74 NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry**. Sixth Edition. 2009.
- 75 GREEN, J. H. S.; KYNASTON, W.; PAISLEY, H. M. Vibrational spectra of monosubstituted pyridines. **Spectrochimica acta**, Teddington, v. 19, n. 18955, p. 549-564, 1963.
- 76 SILVA, F. O. N. et al. Synthesis, Characterization, and NO Release Study of the cis- and trans- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{SO}_3)(\text{NO})]^+$  Complexes. **European Journal of Inorganic Chemistry**, Fortaleza, n. 10, p. 2020-2026, 2006.

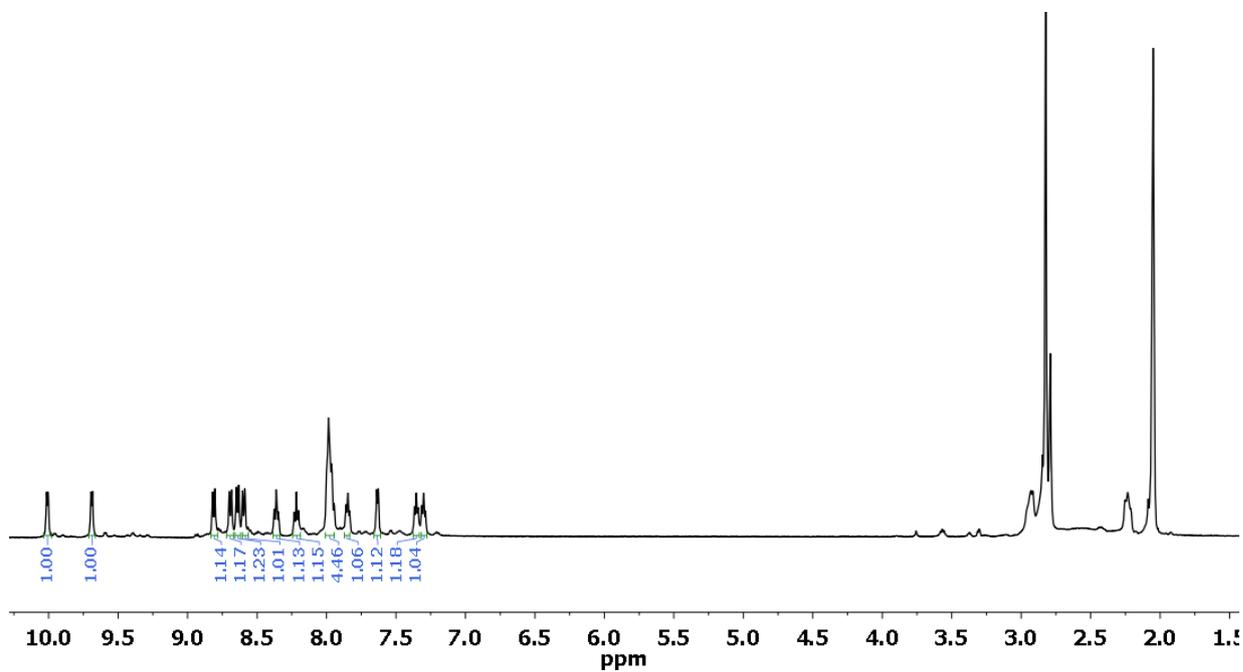
## APÊNDICE A- CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS

Figura A1 - Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo Ru-Cl disperso em pastilha de KBr.

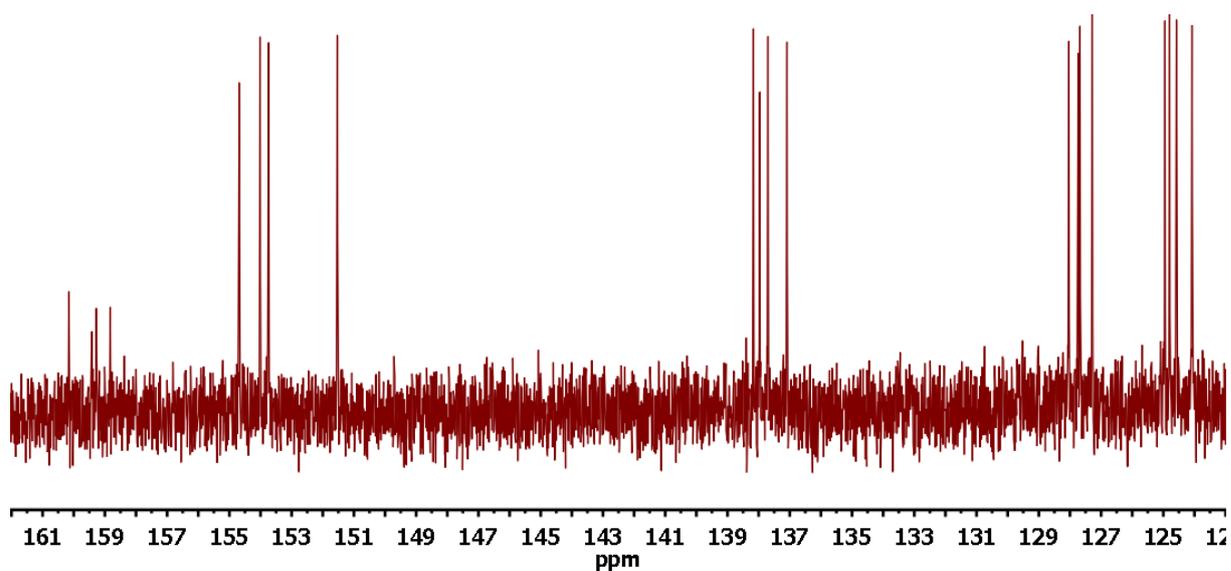


Fonte: Elaborado pelo Autor

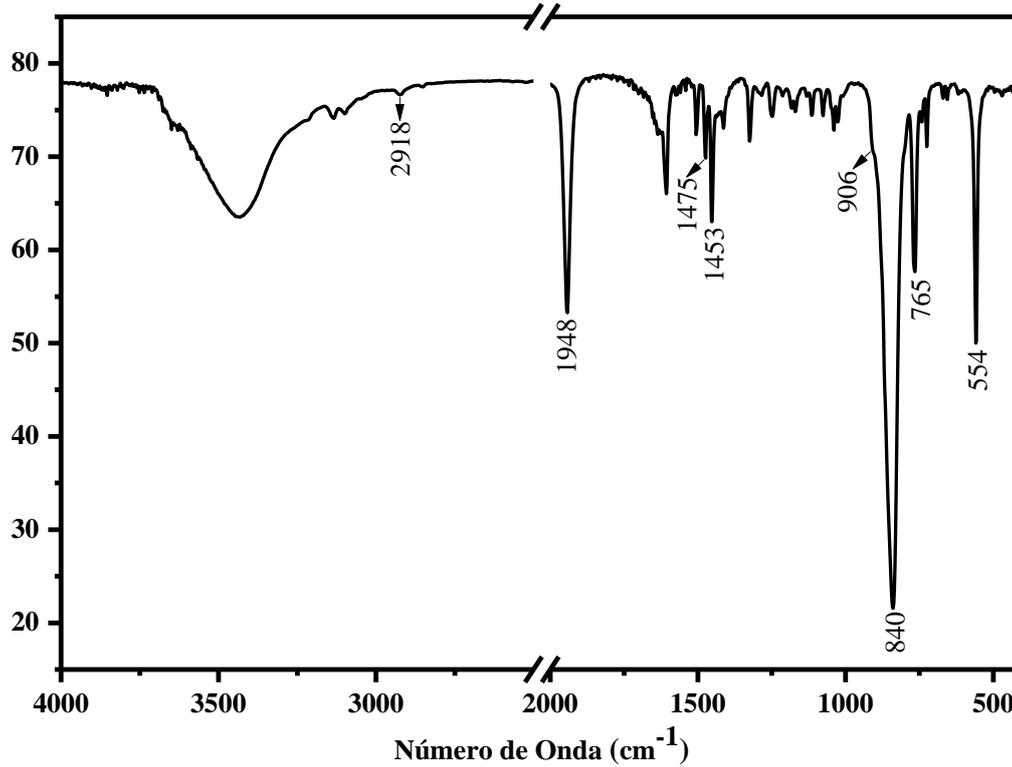
Figura A2- Espectro de RMN de <sup>1</sup>H do complexo Ru-Cl.



Fonte: Elaborado pelo Autor

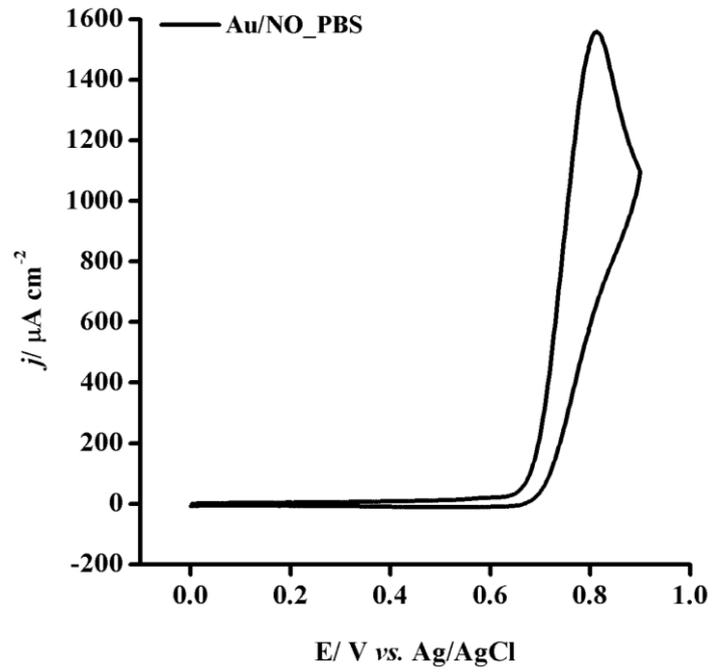
Figura A 3- Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para o complexo Ru-Cl em acetona deuterada.

Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura A4- Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo cis-[Ru(bpy) $_2$ (1,4dt)NO](PF $_6$ ) $_3$  em pastilha de KBr.

Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura A5- Voltamograma cíclico para o eletrodo de Au limpo imerso na solução de tampão PBS 0,1 mol L<sup>-1</sup> saturada de NO.



Fonte: Elaborado pelo Autor