

## INVESTIGANDO A COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE UM COMPLEXO DE Co(III) POTENCIAL DOADOR DUPLO DE ÓXIDO NÍTRICO

Gabriela C. Fernandes<sup>1</sup>; Israel S. B. Santos<sup>1</sup>; Denise S. de Sá<sup>1</sup>; Carlos D. S. da Silva<sup>1</sup>.

1. Grupo de Pesquisa e Inovação em Química, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia, Campus Salvador, Rua Emídio dos Santos, s/n – Barbalho, Salvador – BA, 40301-015

**Palavras-Chave:** nitrito, cobalto, bipyridina.

### Introdução

Até a década de 1990, óxidos de nitrogênio eram estudados apenas como agentes causadores de problemas ambientais, como a chuva ácida (JR KOSHLAND, 1992). Mas nessa década identificou-se que um desses óxidos, o óxido nítrico (NO), é biossintetizado, ou seja, é produzido biologicamente, no caso, organismo humano (IGNARRO, 2002). Além disso, descobriu-se que este óxido desempenha funções indispensáveis ao bom funcionamento do corpo humano, como a vasodilatação e combate à presença de espécies tóxicas ao organismo (JR KOSHLAND, 1992).

Um dos mecanismos de vasodilatação consiste na atuação da molécula de óxido nítrico como base de Lewis frente à enzima Guanilato Ciclase solúvel (GCs) (EVGENOV, 2006), enzima que catalisa a conversão de guanosina trifosfato em guanosina monofosfatocíclica. Desse processo decorre a variação da concentração de cálcio intracelular e a dilatação dos vasos, repercutindo no decréscimo da pressão arterial (MURAD, 2004). Além disso, quando ocorre alguma disfunção no organismo, como existência de espécies (químicas ou biológicas), óxido nítrico contribui para regular o funcionamento do corpo (QUEIROZ, 1999).

Outra disfunção que pode ocorrer é a baixa produção de NO, via biossíntese. Isso, por conseguinte, repercute em todas as funções que este óxido exerce. Nestas situações, a administração exógena (externa ao corpo) de algum doador/produzidor de óxido nítrico é necessária. Para controlar a pressão arterial em casos de hipertensão aguda, é administrado o nitroprussiato de sódio,  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$  (HOTTINGER, 2014).

Um dos inconvenientes desse fármaco é que, em sua atuação, há liberação de cianeto ( $\text{CN}^-$ ), cuja concentração citotóxica é em torno de  $10 \text{ nmol L}^{-1}$  (CHENEY, 1977). Por isso, é indispensável a administração conjunta com um capturador de cianeto como cobalamina ou tiosulfato, cujos produtos são facilmente excretados pela urina. Outro inconveniente é a variação abrupta de pressão provocada pelo nitroprussiato, de modo que, embora em baixos percentuais, há relatos de óbito por hipotensão, após administração desse fármaco em casos de hipertensão aguda (HALL, 2009). Em virtude disso, pesquisas têm sido desenvolvidas, com o intuito de produzir substâncias que liberem óxido nítrico de maneira controlada (TFOUNI, 2003; ROCHA, 2008; SAUAIA, 2003).

Dados da literatura reportam que nitrocomplexos de Ru(II) contendo ligantes polipiridínicos como *o*-fenantrolina (phen) e 2,2'-bipyridina (bpy), apresentaram atividade vasodilatadora (RODRIGUES, 2014; DE SOUSA, 2017; DA SILVA, 2023). A saber, o complexo *cis*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_2)(\text{phen})_2](\text{PF}_6)_2$ , que contém os grupos nitro e nitrosil, atua como doador duplo de óxido nítrico (DA SILVA, 2023; MORAES, 2024). Escolheu-se o ligante nitrito porque, diferente do Ru(II), Co(III) não tende a formar ligações fortes com bases moles (RENFREW, 2018; ALKIŞ, 2021; WANG, 2021), como o grupo nitrosil. Tendo isso em vista, bem como o fato de que sais de cobalto são uma alternativa econômica em relação aos sais de

rutênio, e que Co(III) e Ru(II) apresentam configuração eletrônica de valência  $d^6$ , é objetivo deste trabalho sintetizar e caracterizar o *cis*-[Co(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(bpy)<sub>2</sub>]Cl, um complexo de Co(III) potencial doador duplo de NO.

### Material e Métodos

O complexo almejado foi obtido a partir do *cis*-[CoCl<sub>2</sub>(bpy)<sub>2</sub>]Cl, sintetizado conforme a literatura (VCLEK, 1966). Para obter o composto *cis*-[Co(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(bpy)<sub>2</sub>]Cl, adaptou-se a síntese do complexo *cis*-[Co(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(phen)<sub>2</sub>]Cl (GRASSINI-STRAZZA, 1980): adicionaram-se 28mg (0,410mmol) do nitrito de sódio a 40mL de etanol, sob agitação e aquecimento a 55°C. Após a dissolução do sal, foram adicionados 100mg (0,205mmol) do *cis*-[CoCl<sub>2</sub>(bpy)<sub>2</sub>]Cl lentamente. Em seguida, o meio reacional foi resfriado até a temperatura ambiente. A solução, então, foi rotoevaporada até a secura, obtendo-se o sólido na parede no balão. Então, foram adicionados 3mL de metanol para arrastar o sólido para um béquer. A mistura foi seca a vácuo.

A caracterização foi feita por espectrometria nas regiões: i) do infravermelho: os espectros foram registrados entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , em um espectrômetro FT-IR PerkinElmer Spectrum Two, usando pastilhas de KBr, preparadas através da mistura do analito com o referido sal, seguido de maceração e prensagem e ii) do UV-vis: os espectros foram obtidos por um espectrofotômetro Cary 50 da marca Varian, em metanol, com o caminho óptico de 1,0 cm. A absorvidade molar do complexo em diferentes comprimentos de onda foi determinada a partir do registro dos espectros em diferentes concentrações e nas curvas de absorvância *versus* concentração. Para avaliar a reatividade, preparou-se uma solução 3  $\text{mmol L}^{-1}$  do complexo em água ultrapura. O pH da água foi medido antes da adição e após em diferentes tempos por 3h. O mesmo procedimento foi feito em solução de hidróxido de sódio (25 mL de água e cinco gotas de solução 100  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de hidróxido de sódio) e em solução tampão-fosfato 0,1  $\text{mol L}^{-1}$  pH = 7,4. As medidas de pH foram feitas pelo pHmetro AT355 da marca Alfakit. Tais ensaios de reatividade foram acompanhados por espectrometria de absorção (UV-Vis). Os dados foram tratados usando o software OriginPro 2016 (OriginLab Corporation 2016).

A quantidade de cloreto contida na amostra foi determinada por volumetria de precipitação, usando o método de Mohr conforme a literatura (BACCAN, 2001). Preparou-se 1 L de solução de nitrato de prata 4,9857  $\text{mmol L}^{-1}$  a partir da pesagem de 0,8578g do padrão primário de nitrato de prata com pureza de 99%. Padronizou-se a solução de nitrato de prata usando solução de cloreto de sódio, obtida a partir de 0,0106, 0,0107 e 0,0125 g do sólido de alto grau de pureza e 1 mL de solução de cromato de potássio 5% (m/v) como indicador.

O preparo do titulado foi realizado por meio da medição da massa (entre 11,41 e 11,54 mg) da amostra, seguido da adição de 25 mL de solução tampão fosfato 0,1  $\text{mol L}^{-1}$  de pH = 7,4 e 1 mL de indicador. Então, foram realizadas doze titulações: cinco determinações com a amostra (suposto complexo *cis*-[Co(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(bpy)<sub>2</sub>]Cl), nas quais dois ensaios foram descartados, e sete determinações do branco analítico (25 mL de solução tampão fosfato 0,1  $\text{mol L}^{-1}$  de pH = 7,4, e 1 mL do indicador cromato de potássio, a 5% (m/v)).

### Resultados e Discussão

A síntese do cloreto de *cis*-dicloridobis(2,2'-bipiridina)cobalto(III) consiste em duas etapas: i) formação do complexo com bpy e ii) oxidação do centro metálico. Como bpy, que contém orbitais de simetria  $\pi$ , atua como  $\pi$ -receptor frente a Co(II) (GARAI, 2017; LUO, 2017), é um ligante mais forte que água. Visto que Co(II) apresenta configuração eletrônica  $[\text{Ar}]3d^7$ ,

o orbital contendo um elétron no aquacomplexo se apresenta em um nível de energia mais baixo do que no complexo com bpy. Assim, o processo  $\text{Co}^{\text{II/III}}$  é mais favorável ocorrer no complexo com bpy que no aqua. Isso explica por que adicionar bpy antes de oxidar Co(II) em vez de oxidar Co(II) e depois adicionar bpy.

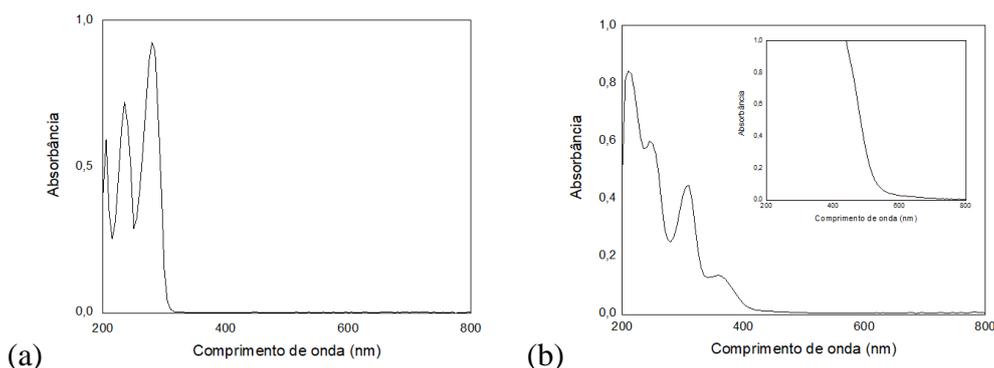
Para evitar a formação da espécie  $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ , bpy é adicionada lentamente ao sistema, como reagente limitante da reação. Ademais, usa-se cloreto de lítio para favorecer a formação de *cis*- $[\text{CoCl}_2(\text{bpy})_2]$ . Quanto à oxidação do Co(II), escolheu-se utilizar cloro como agente oxidante porque cloreto é produzido no processo, favorecendo a permanência do cloreto na esfera de coordenação do metal. Resfriou-se o sistema para aumentar a solubilidade do gás cloro no meio durante a síntese. Considerando que o precursor e o produto são solúvel e insolúvel, respectivamente, em metanol, este é um bom solvente para a síntese.

A etapa de aquecimento do sólido obtido em etanol foi necessária para isolar o isômero *cis*, já que o precipitado corresponde a uma mistura dos isômeros *cis* – de cor roxa – e *trans* – de cor verde. O aquecimento promove uma cristalização fracionada da mistura, que passou a exibir a cor verde na parte superior e a cor roxa na inferior. A lavagem com, respectivamente, etanol e éter dietílico gelados, promove a solubilização do isômero *trans*, de modo que o sólido roxo obtido consiste no *cis*- $[\text{CoCl}_2(\text{bpy})_2]\text{Cl}$ .

Para sintetizar o complexo cloreto de *cis*-dinitrobis(2,2'-bipiridina)cobalto(III), nitrito foi utilizado em quantidade suficiente para substituir ambos átomos de cloro na esfera de coordenação do Co(III). De acordo com a literatura, o nitrito é ligante de campo forte que o cloreto, ou seja, nitrito tende a formar ligações mais fortes com um dado centro metálico que cloro (VCLEK, 1966; BASOLO, 1967). Esses dados endossam a nossa proposta, diante da mudança de cor apresentada ao longo da síntese: o precursor era cinza e a solução de nitrito era incolor; após a adição do precursor, a solução tornou-se laranja.

Obtido o sólido seco, experimentos foram feitos para investigar a sua composição química, tendo por base a formulação almejada: *cis*- $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{bpy})_2]\text{Cl}$ . O espectro de absorção molecular do complexo (Figura 1a) contém bandas em comprimentos de onda próximos (210, 245 e 310 nm) daqueles presentes no espectro da 2,2'-bipiridina (205, 235 e 280 nm; Figura 1b). Isso ilustra que esse grupo faz parte da composição do sólido, o que também foi indicado pelo espectro vibracional, que contém bandas características dos modos vibracionais dos grupos presentes nesse ligante, na faixa de: 800 e 3000  $\text{cm}^{-1}$  para  $C_{\text{aromático}} - \text{H}$ ; 1400 a 1700  $\text{cm}^{-1}$  para  $C_{\text{aromático}} = \text{N}$  e  $C_{\text{aromático}} = \text{C}$ .

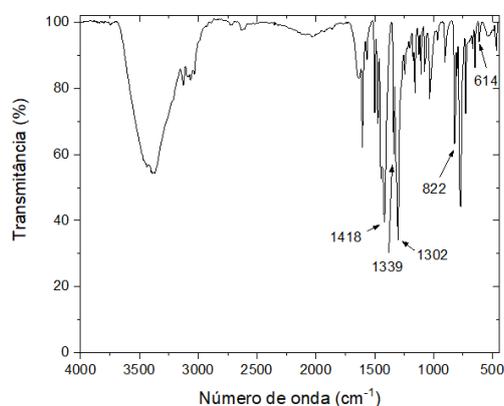
Figura 1. Espectros eletrônicos nas regiões do UV-vis, em metanol, do ligante bpy a  $30\mu\text{molL}^{-1}$  (a) e do composto obtido (b) a  $25\mu\text{molL}^{-1}$  e  $2,5\text{mmolL}^{-1}$  (destaque).



Fonte: a autoria (2024).

Via espectroscopia na região do infravermelho também pode-se averiguar o modo que nitrito está coordenado ao Co(III): atuando como monodentado e se coordenando via nitrogênio (nitrocomplexos) ou por um dos átomos de oxigênio (nitritocomplexos) ou por ambos (cada um a centro metálico); se for bidentado, os átomos de oxigênio são os átomos doadores. De acordo com a literatura (NAKAMOTO, 2008), essas diferenças são detectáveis na região do infravermelho, de modo que as bandas em 1418, 1339, 1302 e 614  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 2) indicam coordenação via N, o que corrobora com a proposta deste trabalho.

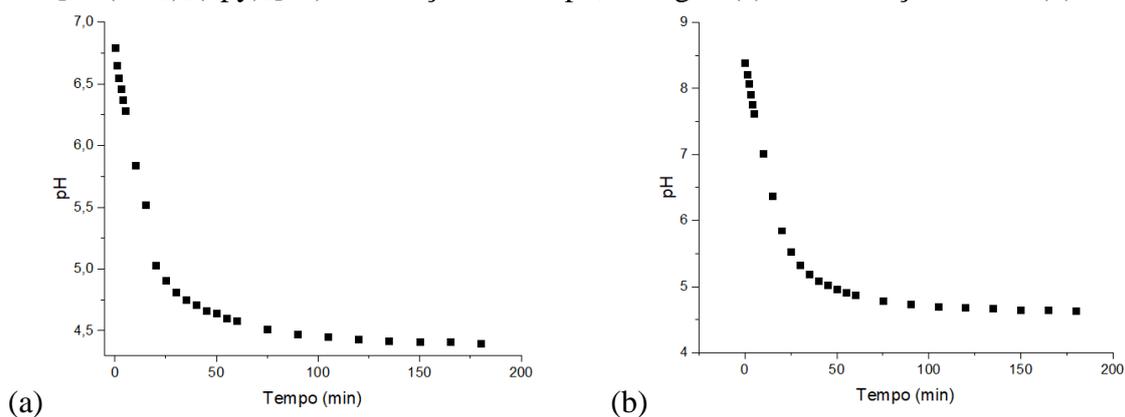
Figura 2. Espectro vibracional na região do infravermelho do sólido obtido (suposto *cis*- $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{bpy})_2]\text{Cl}$ ), em pastilha de brometo de potássio.



Fonte: a autoria (2024).

Conforme a literatura, a depender do pH, nitrocomplexos podem ser convertidos em nitrosilocomplexos (DE SOUSA, 2017; DA SILVA, 2023; SILVA, 2018). Por isso, foi avaliada a estabilidade/reatividade do complexo frente à água e em meio básico (Figura 3). Em ambos os casos que houve decréscimo do pH, indicando que o complexo atuava como ácido de Brønsted-Lowry ou de Lewis frente a  $\text{OH}^-$ . Contudo, avaliando a formulação proposta e os indícios até então obtidos, não há átomo de hidrogênio com carga parcial positiva intensa o suficiente para o composto atuar como ácido de Brønsted-Lowry, nem há centros ácidos de Lewis, já que Co(III) estava coordenativamente saturado e os átomos de O do grupo nitro são centros básicos de Lewis. Diante disso, a proposta de formulação teve que ser revista e investigada.

Figura 3. Monitoramento, por 3h, do pH da solução 3  $\text{mmol L}^{-1}$  do sólido obtido (suposto *cis*- $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{bpy})_2]\text{Cl}$ ) em função do tempo, em água (a) e em solução básica (b).



Fonte: a autoria (2024).

A possibilidade de o complexo formar hidratos, tal como a possibilidade de ácido nitroso coordenado, foi considerada. Cada uma das hipóteses corresponde a cátions de cargas distintas, o que repercute na quantidade de cloretos (Tabela 1). Assim, o Método de Mohr foi empregado para determinar a quantidade de cloretos e, assim, as formulações do cátion e do sal complexo. Para tanto, a solução de nitrato de prata foi padronizada, obtendo-se a concentração de 4,9857 mmol L<sup>-1</sup> (Tabela 2). Então, o volume do branco foi determinado (Tabela 3) e descontado do volume de titulante em cada uma das medidas (Tabela 4). A quantidade de matéria de cloreto foi determinada e está em conformidade com a fórmula *cis*-[Co(HONO)<sub>2</sub>(bpy)<sub>2</sub>]Cl<sub>3</sub>. Com base na titulação, o sal *cis*-[Co(HONO)(bpy)<sub>2</sub>]Cl<sub>3</sub> é uma hipótese plausível, porém para HNO<sub>2</sub> atuar como bidentado, deveria haver uma banda na região de 1200cm<sup>-1</sup> a 1100cm<sup>-1</sup> no espectro IV (NAKAMOTO, 2008), o que não acontece.

**Tabela 1.** Prováveis formulações para o sólido obtido e características dos ligantes.

<i>cis</i> -[Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (bpy) <sub>2</sub> ]Cl · nH <sub>2</sub> O	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> monodentado coordenado pelo N
<i>cis</i> -[Co(HONO)(NO <sub>2</sub> )(bpy) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub>	HONO monodentado coordenado pelo N
<i>cis</i> -[Co(HONO)(bpy) <sub>2</sub> ]Cl <sub>3</sub>	HONO bidentado coordenado por N e O
<i>cis</i> -[Co(HONO) <sub>2</sub> (bpy) <sub>2</sub> ]Cl <sub>3</sub>	HONO monodentado coordenado pelo N

Fonte: a autoria (2024).

**Tabela 2.** - Dados referentes à padronização da solução de nitrato de prata, em triplicata.

Ensaio	1	2	3
Volumes titulados (mL)	36,2	35,9	42,8
Concentração de cada titulado (mmol L <sup>-1</sup> )	4,9604	5,0491	4,9476
Concentração média (mmol L <sup>-1</sup> )	4,9857		

Fonte: a autoria (2024).

**Tabela 3.** Volume de cada ensaio do branco analítico titulado para determinação de cloretos no sólido sintetizado.

Ensaio	1	2	3	4	5	6	7	Média
Volume (mL)	1,2	1,3	1,4	1,7	1,4	1,4	1,4	1,4

Fonte: a autoria (2024).

**Tabela 4.** Dados referentes à determinação de cloretos na amostra utilizando titulação de precipitação.

Ensaio	1	2	3
Massa medida (mg)	11,45	11,43	11,41
Quant. de matéria Cl <sup>-</sup> esperada * <sup>1</sup> (μmol)	60,07	59,97	59,86
Volume de titulante (mL)	13	12,4	13
Volume subtraído do branco analítico (mL)	11,6	11	11,6
Quant. de matéria de Cl <sup>-</sup> determinada * <sup>2</sup> (μmol)	57,83	54,84	57,83
Erro percentual relativo (%)	3,9	9,3	3,5

\*<sup>1</sup>: considerando a massa medida e a massa molar (571,833 g mol<sup>-1</sup>) pressupondo a presença do complexo com *cis*-[Co(HONO)<sub>2</sub>(bpy)<sub>2</sub>]Cl<sub>3</sub>;

\*<sup>2</sup>: de acordo com o volume utilizado na titulação.

Fonte: a autoria (2024).

Uma vez identificada a composição química do complexo, foi possível determinar a absorvidade molar e atribuir as bandas (Tabela 5). A banda em 360 nm foi atribuída também com base na literatura, o que reforça a presença de ácido nitroso coordenado (SANT'ANNA, 2017; DAS GRAÇAS GOMES, 1993).

**Tabela 5.** Absortividade molar e atribuição das bandas nas regiões do UV-Vis.

$\lambda$ (nm)	$\epsilon$ (Lmol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Atribuição
210	3,13. 10 <sup>4</sup>	0,99754	IL: bpy ← bpy
245	2,33. 10 <sup>4</sup>	0,99871	IL: bpy ← bpy
305	1,81. 10 <sup>4</sup>	0,99776	IL: bpy ← bpy
360	7,05. 10 <sup>3</sup>	0,99721	TCLM: (d(Co(III))←π*(HNO <sub>2</sub> ))
460	3,80. 10 <sup>2</sup>	0,99956	d-d: (d(Co(III))←d(Co(III)))

Fonte: a autoria (2024).

## Conclusões

A partir dos métodos espectroscópicos, fundamenta-se a existência de 2,2'-bipiridina e do grupo nitro coordenado a Co(III) na composição do sólido. A partir da reatividade em meio aquoso, houve evidências do comportamento ácido do composto sintetizado. Através da volumetria por precipitação, associada à espectroscopia vibracional na região do infravermelho, determinou-se a formulação *cis*-[Co(HONO)<sub>2</sub>(bpy)<sub>2</sub>]Cl<sub>3</sub> para o sólido sintetizado.

## Agradecimentos

Ao IFBA- campus Salvador por dispor da infraestrutura e equipamentos, e a FAPESB pelo fornecimento de bolsa de Iniciação Científica, através da qual foi possível efetuar esse estudo.

## Referências

- ALKIŞ, Mehmet Eşref et al. Cobalt and ruthenium complexes with pyrimidine based schiff base: Synthesis, characterization, anticancer activities and electrochemotherapy efficiency. *Journal of Molecular Structure*, 1226, 129402, 2021.
- BACCAN, S. M.; ANDRADE, L. H.; GODINHO, V. M.; BARONE, J. R. *Química Analítica Quantitativa Elementar*. [s. l.], 2001.
- BASOLO, Fred. *Química dos compostos de coordenação*. [S. l.: s. n.], 1967.
- CHENEY, R. P.; ARMOR, J. N. Reactivity of coordinated nitrosyls. 6. Preparation, characterization and reduction of nitrosylpentaquaoruthenium(3+) and reduction of various ruthenium ammine nitrosyls. *Inorganic Chemistry*, 16, 3338-44, 1977.
- DA SILVA, Carlos D.S. et al. Ru(II) based dual nitric oxide donors: electrochemical and photochemical reactivities and vasorelaxant effect with no cytotoxicity. *Dalton Transactions*, 52, 17176-17184, 2023.
- DAS GRAÇAS GOMES, Maria et al. UV-visible spectrum of nitrous acid in solution: pKa determination and analytical applications. *Analytica Chimica Acta*, 282, 81-85, 1993.
- DE SOUSA, Aurideia P. et al. A potential visible-light NO releaser: Synthesis, reactivity and vasodilator properties. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 28, 2117-2129, 2017.
- EVGENOV, Oleg V. et al. NO-independent stimulators and activators of soluble guanylate cyclase: discovery and therapeutic potential. *Nature Reviews Drug Discovery*, 5, 755-68, 2006.
- GARAI, Mamoni et al. Synthesis and phosphatase activity of a Cobalt(II) phenanthroline complex. *Journal of Chemical Sciences*, 129, 1513-1520, 2017.
- GRASSINI-STRAZZA, Giuliana; SINIBALDI, Massimo; MESSINA, Antonella. Preparation and characterization of cobalt(III)bipyridine and phenanthroline complexes. *Inorganica Chimica Acta*, 44, 295-297, 1980.



- HALL, C. N.; GARTHWAITE, J. What is the real physiological NO concentration in vivo? *Nitric Oxide*, 21, 92-103, 2009.
- HOTTINGER, D.G., et al. Sodium nitroprusside in 2014: A clinical concepts review. *Journal of Anaesthesiology Clinical Pharmacology*, 30, 462-71, 2014.
- IGNARRO, L. J. NITRIC Oxide as a unique signaling molecule in the vascular system: a historical overview. *Journal of Physiology and Pharmacology*, 53, 503-514, 2002.
- JR KOSHLAND. D. E. The Molecule of the Year. *Science*, 258, 1861, 1992.
- LUO, Su-Ping; TANG, Ling-Zhi; ZHAN, Shu-Zhong. A cobalt(II) complex of 2,2-bipyridine, a catalyst for electro- and photo-catalytic hydrogen production in purely aqueous media. *Inorganic Chemistry Communications*, 86, 276-280, 2017.
- MORAES, Raiana A. et al. NONO2P, a novel nitric oxide donor, causes vasorelaxation through NO/sGC/PKG pathway, K<sup>+</sup> channels opening and SERCA activation. *European Journal of Pharmacology*, 979, 176822, 2024.
- MURAD, F. Discovery of some of the biological effects of nitric oxide and its role in cell signaling. *Bioscience Reports*, 24, 452-474, 2004.
- NAKAMOTO, Kazuo. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. [S. l.: s. n.], 2008.
- QUEIROZ, S. L.; BATISTA, A. A., *Funções Biológicas do Óxido Nítrico*. *Química Nova*, 22, 584-590, 1999.
- RENFREW, Anna K. et al. Harnessing the properties of cobalt coordination complexes for biological application. *Coordination Chemistry Reviews*, 375, 221-233, 2018.
- ROCHA, Zênis N. et al. Photochemical production of nitric oxide from a nitrosyl phthalocyanine ruthenium complex by irradiation with light in the phototherapeutic window. *Inorganic Chemistry Communications*, 11, 737-740, 2008.
- RODRIGUES, Gerson J. et al. Pharmacological Characterization of the Vasodilating Effect Induced by the Ruthenium Complex cis-[Ru(NO)(NO<sub>2</sub>)(bpy)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>. *Journal of Cardiovascular Pharmacology*, 65, 168-175, 2014.
- SANT'ANNA, Rafaela T.P.; FARIA, Roberto B. Kinetics and Mechanism of the Chlorate-Nitrous Acid Reaction. *Revista Inorganic Chemistry*, 56, (18), 11160-11167, 2017.
- SAUAIA, M. G. et al. Photoinduced NO Release by Visible Light Irradiation from Pyrazine-Bridged Nitrosyl Ruthenium Complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 125, 14718-14719, 2003.
- SILVA, Carlos D.S. et al. Thiocarbonyl-bound metallonitrosyl complexes with visible-light induced DNA cleavage and promising vasodilation activity. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 182, 83-91, 2018.
- TFOUNI, E.; KRIEGER, M.; MCGARVERY, B. R.; FRANCO, D. W. Structure, chemical and photochemical reactivity and biological activity of some ruthenium amine nitrosyl complexes. *Coordination Chemistry Review*, 236, 57-69, 2003.
- VCLEK, A. Preparation of Co(dipy)2X<sub>2</sub><sup>+</sup> Complexes(X=Cl-,Br-,I-,NO<sub>2</sub>-)by controlled oxidative processes. *Inorganic chemistry*, 6, 1425-1427, 1966.
- WANG, Li Le et al. Structure and spectral performance of Co(II) and Co(III) complexes for DNA-binding: Synthesis, characterization and comparison. *Journal of Luminescence*, 237, 2021