

REATIVIDADE DE UM NOVO NITROSULFITO COMPLEXO DE Ru(II): LIBERAÇÃO FOTOQUÍMICA DOS RADICAIS NO[•] E SO₃^{•-}

Yasmin Moraes Penhatcheque

Renato Cardoso Leal Netto

Prof. Dr. Antonio Carlos Roveda Júnior

Instituto de Química de São Carlos (IQSC), Universidade de São Paulo
(USP)

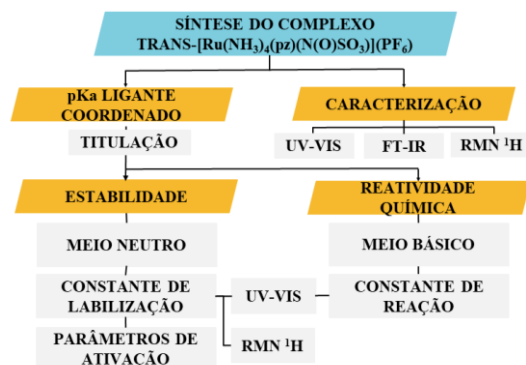
yasmin.moraes@usp.br

Objetivos

Este projeto tem como objetivo investigar a reatividade do íon N(O)SO₃⁻ coordenado a complexos de rutênio do tipo *trans*-[Ru(NH₃)₄(L)(N(O)SO₃)]⁺, com ênfase na estabilidade e reatividade em meio aquoso e nas suas propriedades químicas e fotoquímicas. Apesar de pouco estudados, complexos com o ligante N(O)SO₃⁻ liberam, por fotólise, dois importantes radicais, óxido nítrico (NO[•]) e o ânion sulfito radical (SO₃^{•-}), os quais apresentam potencial para aplicação biológica, especialmente em terapia fotodinâmica. Portanto, esse trabalho busca ampliar o entendimento das propriedades químicas do N(O)SO₃⁻ coordenado em metais de transição. Para isso, foi sintetizado um novo complexo do tipo *trans*-[Ru(NH₃)₄(L)(N(O)SO₃)]⁺, com a pirazina (pz) como ligante L *trans*-posicionado ao ligante N(O)SO₃⁻. Outros complexos com ligantes L = isonicotinamida (isn) e 4-metilpiridina (4-picolina, 4-pic) foram previamente estudados. Os estudos com diferentes ligantes permite avançar na compreensão da influência que o ligante L *trans*-posicionado ao N(O)SO₃⁻ apresenta na reatividade e na estabilidade dos complexos, contribuindo para a modelagem de novos complexos nitrosulfito com potencial para liberação controlada dos radicais NO[•] e SO₃^{•-}.

Métodos e Procedimentos

O novo nitrosulfito complexo foi sintetizado pela reação entre o *trans*-[Ru(NH₃)₄(pz)(NO)](BF₄) com sulfito de sódio (Na₂SO₃) em meio aquoso.¹ O complexo foi caracterizado por técnicas como UV-vis, FT-IR e RMN de ¹H. Foram realizados ensaios de estabilidade, a reação desse complexo com íons OH⁻, e a determinação do pK_a do ligante N(O)SO₃ coordenado.



Resultados

Os espectros de FT-IR revelaram que a banda de estiramento do ligante NO para o complexo precursor *trans*-[Ru(NH₃)₄(pz)(NO)]³⁺ é de 1942 cm⁻¹ e desloca-se para 1378 cm⁻¹ após a reação

com o íon sulfito, indicando um enfraquecimento da ligação N–O.¹ O RMN de ¹H do complexo RuNOSO₃pz em solução de 50% D₂O e 50% tampão fosfato pH 7,4, apresentou dois dubletos com deslocamentos químicos (δ) de 9,02 e 8,73 ppm, atribuídos aos hidrogênios nas posições orto e meta, respectivamente, do ligante pirazina coordenado. A estabilidade térmica do complexo foi avaliada por Uv-vis, com o decaimento da banda em 367 nm, em diferentes temperaturas. O produto dessa reação foi identificado por RMN de ¹H com o surgimento de um sinal com δ de 8,66 ppm, correspondente aos hidrogênios do ligante pirazina livre. A constante de labilização da pirazina a T = 25 °C foi de $k \sim 3,40 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ($t_{1/2} \sim 27$ minutos) por Uv-vis e $k = 4,29 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ($t_{1/2} \sim 33$ minutos) pela técnica de RMN de ¹H. A reação do complexo com íons hidróxido gera os respectivos nitrocomplexos, *trans*-[Ru(NH₃)₄(pz)(NO₂)]⁺, demonstrando o caráter eletrofílico do átomo de nitrogênio do ligante N(O)SO₃. A constante de velocidade (em condições de pseudo-primera ordem) a T = 25 °C foi de $k = 5,22 \pm 0,31 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. O pKa do ligante N(O)SO₃ foi determinado como 4,6, abaixo do valor observado para os demais complexos da família *trans*-[Ru(NH₃)₄(L)(N(O)SO₃)](PF₆),¹ demonstrando a influência da pirazina na acidez do ligante NOSO₃. A Tabela 1 reúne os principais resultados observados para complexos do tipo *trans*-[Ru(NH₃)₄(L)(N(O)SO₃)](PF₆).

Tabela 1. Resultados dos complexos tipo *trans*-[Ru(NH₃)₄(L)(NOSO₃)]PF₆ a 25 °C: pKa do ligante N(O)SO₃ e do ligante (L), constante de labilização do ligante ($k_{\text{labilização}}$) [s^{-1}], tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) [h], entalpia de ativação ($\Delta H^\ddagger$) [$\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$], entropia de ativação ($\Delta S^\ddagger$) [$\text{cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$], energia livre de Gibbs de ativação ($\Delta G^\ddagger$) [$\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$], energia de ativação (Ea) [$\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$] e constante de reação com OH⁻ (K_{OH-}) [$\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$].^{1,2}

Parâmetros	<i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (L)(N(O)SO ₃)] ⁺		
	(4-pic)	(isn)	(pz)
pKa _{ligante}	6,11	3,61	0,65
pKa _{(N(O)SO₃)}	5,30±0,10	5,08±0,06	4,60±0,03
K _{labilização}	$1,7 \times 10^{-5}$	$3,1 \times 10^{-5}$	$4,3 \times 10^{-4}$
$t_{1/2}$	113	6	0,6
Ea	36,9 ± 1,9	27,1 ± 1,8	29,2 ± 2,7

($\Delta H^\ddagger$)	36,4 ± 1,9	26,5 ± 1,8	21,3 ± 1,9
($\Delta S^\ddagger$)	36,3 ± 6,0	9,1 ± 0,9	-2,8 ± 6,4
($\Delta G^\ddagger$)	25,5 ± 3,7	23,7 ± 1,5	22,1 ± 0,1
K _{OH-}	8,4 ± 0,3	6,2 ± 0,2	5,2 ± 0,3

Conclusões

Neste estudo foram avaliados os efeitos provocados pela presença do ligante pirazina em posição *trans* ao ligante N(O)SO₃. Os resultados indicaram que para a família *trans*-[Ru(NH₃)₄(L)(N(O)SO₃)](PF₆), a presença de L = pirazina reduziu a estabilidade do complexo em solução aquosa em comparação aos demais complexos com outros ligantes ($k_{\text{labilização}}$: pz > isn > 4-pic). Na reação com hidróxido, as constantes seguiram uma tendência, K_{OH-}: pz < isn < 4-pic. Diante desses resultados, concluímos que a estabilidade e reatividade do ligante NOSO₃ coordenado a complexos do tipo *trans*-[Ru(NH₃)₄(L)(N(O)SO₃)](PF₆) podem ser moduladas em função do ligante L *trans*-posicionado ao ligante NOSO₃. Os trabalhos futuros incluem estudos da influência do ligante L na reatividade fotoquímica dessa família de complexos, bem como cálculos teóricos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), que auxiliarão para a compreensão detalhada dos resultados experimentais.

Y.M. Penhatcheque e **A.C. Roveda** conceberam, conduziram e redigiram o estudo, com a colaboração de **R.C. Leal Netto** nas sínteses e caracterizações. Todos os autores aprovaram a versão final.

Agradecimentos

FAPESP - processo 24/23781-2, Capes e CNPq

Referências

- [1] Roveda, A. C. et al. Light-Activated generation of nitric oxide (NO) and sulfite anion radicals (SO₃⁻) from a ruthenium(II) nitrosylsulphito complex. *Dalt. Trans.* 48, 10812 10823 (2019).
- [2] Gonçalves, F. S. Síntese, caracterização e reatividade do nitrosilsulfito complexo *trans*-[Ru(NH₃)₄(4-pic)(N(O)SO₃)] PF₆. (2017).