

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

**Síntese, caracterização e reatividade do nitrosilsulfito complexo
trans-[Ru(NH₃)₄(4-pic)(N(O)SO₃)]PF₆**

Orientador: Prof. Dr. Daniel Rodrigues Cardoso
Co-orientador: Dr. Antonio Carlos Roveda Júnior

Felipe de Santis Gonçalves

São Carlos
Junho de 2017

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Dercy e Silvio, pelo apoio, incentivo e orientação ao longo da vida.

À Tomie, pelo incentivo, ajuda, paciência, e pelos momentos de descontração, que auxiliaram muito na elaboração desse trabalho.

Ao Antonio Carlos Roveda Júnior (Nana) pelas orientações tanto dentro do laboratório quanto fora dele e pela grande paciência durante a elaboração desse trabalho.

Ao Professor Daniel Rodrigues Cardoso, pela oportunidade de trabalho e orientação.

Aos meus amigos esteriotipados Rodrigo (Japa), Leandro (Preto), Eduardo (Gordo) e Marina (PQ) pela convivência em São Carlos, conversas e momentos de descontração.

RESUMO

O nitrosilsulfito complexo *trans*-[Ru(NH₃)₄(4-pic)(N(O)SO₃)]PF₆ (**RuNOSO₃pic**, em que 4-pic = 4-picolina) foi sintetizado por meio da reação entre o nitrosilo complexo *trans*-[Ru(NH₃)₄(4-pic)(NO)](PF₆)₃ com íons sulfito (SO₃²⁻) em meio aquoso. O complexo **RuNOSO₃pic** se apresenta estável em solução aquosa ($t_{1/2} = 530 \pm 4$ min, tampão fosfato pH 7,4, 40 \pm 0,5 °C). O complexo **RuNOSO₃pic** apresenta-se reativo frente a íons hidroxila (OH⁻), levando à formação do nitro complexo *trans*-[Ru(NH₃)₄(4-pic)(NO₂)]⁺ com constante de velocidade $k = 8,45 \pm 0,27$ L mol⁻¹ s⁻¹ em meio aquoso a 25 \pm 0,5 °C. O íon complexo **RuNOSO₃pic** em meio aquoso apresenta um $pK_a = 5,3$ conforme determinado espectrofotometricamente. Tanto a reatividade do íon complexo **RuNOSO₃pic** frente a íons hidroxila, bem como seu pK_a em meio aquoso são próximos ao complexo previamente reportado *trans*-[Ru(NH₃)₄(isn)((N(O)SO₃)]⁺ ($k = 6,16 \pm 0,22$ L mol⁻¹ s⁻¹ a T = 25 \pm 0,5 °C e $pK_a = 5,05$), onde isn = isonicotidamida. O complexo **RuNOSO₃pic** apresenta no espectro eletrônico de absorção uma banda característica com $\lambda_{\text{máx}}$ de 358 nm ($\varepsilon = 4000$ M⁻¹ cm⁻¹) e atribuída, pelo emprego de cálculos teóricos (DFT), a uma transferência de carga do metal para o ligante (TCML) Ru \rightarrow NOSO₃ (majoritária), Ru \rightarrow 4-pic (minoritária), e também com contribuição de transições $d \rightarrow d$.

ABSTRACT

The nitrosylsulphito complex *trans*-[Ru(NH₃)₄(4-pic)(N(O)SO₃)](PF₆) (**RuNOSO₃pic**, in which 4-pic = 4-picoline) was synthesized in a reaction between the nitrosyl complex *trans*-[Ru(NH₃)₄(4-pic)(NO)]³⁺ and sulfite ions (SO₃²⁻) in aqueous media. The **RuNOSO₃pic** complex exhibits stability in water solution ($t_{1/2} = 530 \pm 4$ min, pH 7,4, 40 \pm 0,5 °C). The complex ion shows reactivity with OH⁻ ions, and leads to the formation of the complex *trans*-[Ru(NH₃)₄(4-pic)(NO₂)]⁺ with a kinetic constant $k = 8,45 \pm 0,27$ L mol⁻¹ s⁻¹ in aqueous media at 25 \pm 0,5°C. The ion complex pK_a was spectrophotometrically determined, and the value obtained was pK_a = 5,3. Both values of reactivity with OH⁻ ions and pK_a in aqueous media were close to the ones in which the similar complex *trans*-[Ru(NH₃)₄(isn)(N(O)SO₃)]⁺ (isn = isonicotinamide) was involved ($k = 6,16 \pm 22$ L mol⁻¹ s⁻¹ at 25 \pm 0,5 °C and pK_a = 5,05). The complex **RuNOSO₃pic** shows a characteristic band in the absorption electronic spectre, with λ_{max} at 358 nm ($\varepsilon = 4000$ M⁻¹ cm⁻¹) and its transition was determined via theoretical methods (TD-DFT) being mainly a metal to ligand charge transfer (MLCT) Ru \rightarrow NOSO₃, with Ru \rightarrow 4-pic and also $d\rightarrow d$ minority contributions.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Modos de ligação sugeridos para a reação entre os nitrosilo complexos ($[M-NO]$) com íons sulfito (SO_3^{2-}).....	11
Figura 2. Possíveis reações entre sulfito e nitrito em meio ácido.....	12
Figura 3. Ilustração da etapa de síntese para obtenção do nitrosilsulfito complexo <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (Isn)(N(O)SO ₃)](PF ₆), abreviado como RuNOSO₃Isn	12
Figura 4. (A) Ligante 2-piridinosulfônico, py-SO ₃ , e (B) liberação do radical py-SO ₃ [•] durante a irradiação com luz.....	13
Figura 5. Estrutura das tetraaminas de rutênio(II) com o ligante nitrosônio (NO ⁺). L = N-heterocíclicos, NH ₃ ou ésteres de fósforo.....	14
Figura 6. Ligante L = 4-picolina utilizado na síntese do complexo <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (4-pic)(N(O)SO ₃)](PF ₆).....	15
Figura 7. Etapas de síntese para a obtenção do nitrosilo complexo <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (4-pic)(NO ⁺)](PF ₆) ₃	16
Figura 8. Espectro no infravermelho do complexo <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (4-pic)(N(O)SO ₃)](PF ₆) (RuNOSO₃pic). Figura inserida: região de estiramento de NO do complexo <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (4-pic)(NO)](PF ₆) ₃ (RuNOpic). Ambos os espectros em pastilha de KBr	21
Figura 9. Espectro de RMN de ¹ H da 4-picolina livre (A) e do complexo RuNOSO₃pic (B) em solução de 50% D ₂ O e 50% tampão fosfato pH 7,4 (referência: TMSPd-4 δ = 0,00 ppm).....	24
Figura 10. Espectro eletrônico experimental dos complexos (a) RuNOSO₃pic e (b) RuNOpic	26
Figura 11. Espectro eletrônico teórico e experimental do complexo RuNOSO₃pic . Experimental: em tampão fosfato pH 7,4, e teórico: utilizando-se o funcional <i>B3LYP</i> e as bases <i>DGDZVP</i> para o rutênio, <i>DGTZVP</i> para os ligantes NH ₃ e 4-picolina, e <i>6-311+G(2d,3p)</i> para o ligante NOSO ₃ . As barras representam a força do oscilador de cada transição.	26
Figura 12. Exemplo do espectro eletrônico de absorção registrado em função do tempo (ciclo de 5000 segundos) nos ensaios de estabilidade térmica do íon complexo RuNOSO₃pic em tampão fosfato, pH 7,4. Inseridos: Decaimento exponencial da banda em 358 nm e linearização da curva. 32	32
Figura 13. Espectros de RMN do complexo RuNOSO₃pic para diferentes tempos. (A) T = 25°C e (B) T = 45°C. Meio: 50% D ₂ O e 50% tampão fosfato pH 7,4. Cada espectro foi obtido em intervalos de 1h de reação	33
Figura 14. Decaimento do pico referente a 4-picolina coordenada e aumento do pico da 4-picolina livre. Meio: 50% D ₂ O 50% tampão fosfato pH 7,4. T = 45° C	34
Figura 15. Curva referente aos parâmetros de ativação da reação da saída da 4-picolina da esfera de coordenação do complexo RuNOSO₃pic em diferentes temperaturas.	35

Figura 16. Espectro de RMN do complexo RuNOSO₃pic em solução 1,0 M de ácido trifluoroacético (HTFA), gerando o respectivo complexo RuNOpic	36
Figura 17. Espectro de RMN de ¹ H do complexo RuNOpic em meio de 50% D ₂ O e 50% tampão fosfato pH 7,4	37
Figura 18. Curva de titulação do complexo RuNOSO₃pic com ácido trifluoroacético (HTFA). ($\mu = 0,1$ M)	38
Figura 19. Aplicação da primeira e segunda derivada da curva de titulação ilustrada na figura 18	38
Figura 20. Formação do complexo <i>trans</i> -[Ru(4-pic)(NH ₃) ₄ (NO ₂)] ⁺ pela reação entre íons hidróxido e o complexo RuNOpic	40
Figura 21. Formação do complexo <i>trans</i> -[Ru(4-pic)(NH ₃) ₄ (NO ₂)] ⁺ pela reação entre íons hidróxido em o complexo RuNOSO₃pic	40
Figura 22. Curva cinética representativa da reação entre RuNOSO₃pic (1,0 x 10 ⁻⁴ M) e OH ⁻ (1,5 x 10 ⁻² M), T = 25° C, $\mu = 1,0$ M (NaCl). Gráfico inserido: linearização da curva cinética	41
Figura 23. Relação entre k _{obs} e concentração de OH ⁻ à T = 25°C. Condições experimentais: RuNOSO₃pic C _{Ru} = 1 x 10 ⁻⁴ M; $\mu = 1,0$ M (NaCl); n = 5 para cada concentração de OH ⁻	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais bandas observadas no espectro no infravermelho para complexos do tipo $[ML_5(N(O)SO_3)]^{n-}$	22
Tabela 2. Atribuição das principais bandas para o complexo RuNOSO₃pic	27
Tabela 3. Composição orbital do complexo RuNOSO₃pic	28
Tabela 4. Regiões de máximo de absorbância e principais contribuições das respectivas transições eletrônicas dos complexos RuNOSO₃isn e RuNOSO₃pic em tampão fosfato pH 7,4.....	29
Tabela 5. vNO de diferentes nitrosilo complexos e pK_a dos ligantes (L) <i>trans</i> -posicionados ao NO	30
Tabela 6. Comparação do λ_{max} referente à banda de TCML (Ru \rightarrow NOSO ₃) em diferentes nitrosilsulfito complexos, e o pK_a dos ligantes L <i>trans</i> -posicionados ao ligante NOSO.....	31
Tabela 7. Parâmetros de ativação dos complexos RuNOSO₃isn e RuNOSO₃pic	35
Tabela 8. Comparação das constantes de velocidade (k) para a reação entre íons hidróxido (OH $^-$) e diferentes nitrosilo e nitrosilsulfito complexos de Ru(II)	42

LISTA DE ABREVIATURAS

RuNOSO ₃ pic	–	<i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (4-pic)(N(O)SO ₃)] ⁺
RuNOSO ₃ isn	–	<i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (isn)(N(O)SO ₃)] ⁺
RuNOpic	–	<i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (4-pic)(NO)] ³⁺
RuNOisn	–	<i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (isn)(NO)] ³⁺
TCML	–	Transferência de carga de metal para ligante
TCLL	–	Transferência de carga de ligante para ligante
TCLM	–	Transferência de carga de ligante para metal
HOMO	–	Orbital molecular ocupado de maior energia (<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
LUMO	–	Orbital molecular desocupado de menor energia (<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
<i>k</i>	–	constante cinética
ε	–	absortividade molar
δ	–	deslocamento químico
λ	–	comprimento de onda
Ea	–	Energia de ativação
4-pic	–	4-picolina (4-metilpiridina)
isn	–	isonicotinamida
NO	–	óxido nítrico
HTFA	–	ácido trifluoroacético
TD-DFT	–	<i>Time-Dependent Density Functional Theory</i>

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	10
2 OBJETIVOS	15
3 MATERIAIS E MÉTODOS	15
3.1 Reagentes, materiais e solventes	15
3.2 Síntese dos complexos	15
3.2.1 Sínteses	16
3.2.2 Síntese dos complexos $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ e <i>trans</i> - $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_2)\text{Cl}]\text{Cl}$	17
3.2.3 Síntese do complexo <i>trans</i> - $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(4\text{-pic})(\text{SO}_4)]\text{Cl}$	17
3.2.4 Síntese do complexo <i>trans</i> - $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(4\text{-pic})(\text{NO}^+)](\text{PF}_6)_3$	18
3.2.5 Síntese do complexo <i>trans</i> - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(4\text{-pic})(\text{N}(\text{O})\text{SO}_3)]\text{PF}_6$	18
3.3 Caracterização e investigação da reatividade por espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	19
3.4 Estabilidade térmica do complexo <i>trans</i> - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(4\text{-pic})(\text{N}(\text{O})\text{SO}_3)]^+$ em solução aquosa	19
3.5 Reação do complexo <i>trans</i> - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(4\text{-pic})(\text{N}(\text{O})\text{SO}_3)]^+$ com íons hidróxido (OH^-)	19
3.6 Determinação do $\text{p}K_a$ do íon complexo <i>trans</i> - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(4\text{-pic})(\text{N}(\text{O})\text{SO}_3)]^+$	20
3.7 Química computacional	20
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	21
4.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	21
4.2 Espectroscopia de Ressonância magnética nuclear (RMN) e de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)	23
4.3 Espectroscopia eletrônica de absorção	25
4.3.1 Influência do ligante <i>trans</i> -posicionado ao ligante NOSO_3	29
4.4 Estabilidade do complexo <i>trans</i> - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(4\text{-pic})(\text{N}(\text{O})\text{SO}_3)]^+$ em meio aquoso	31
4.4.1 Estabilidade térmica do complexo <i>trans</i> - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(4\text{-pic})(\text{N}(\text{O})\text{SO}_3)]^+$	31
4.4.2 Estabilidade do complexo em meio ácido	36
4.5 Determinação do valor de $\text{p}K_a$ do complexo <i>trans</i> - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(4\text{-pic})(\text{N}(\text{O})\text{SO}_3)]^+$	37
4.6 Reações com íon hidróxido	38
5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	44
6 REFERÊNCIAS	46
ANEXO A	53

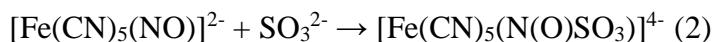
1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Estudos a respeito de reações de adição nucleofílica em nitrosilo complexos ($[L_5M-NO]^{n-}$) são conhecidos de longa data¹⁻⁴, e constituem um dos modos de reatividade mais importantes para essa classe de compostos⁴. O íon complexo pentacianonitrosilferrato(II), $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ (nitroprussiato), foi um dos primeiros a ser explorado nesse tipo de reação¹⁻³, e os primeiros nucléofilos (Nu) investigados foram os íons hidróxido (OH^-) e hidrogenossulfeto (HS^-). De forma geral, a equação de adição nucleofílica em nitrosilo complexos pode ser ilustrada como na Eq. (1).



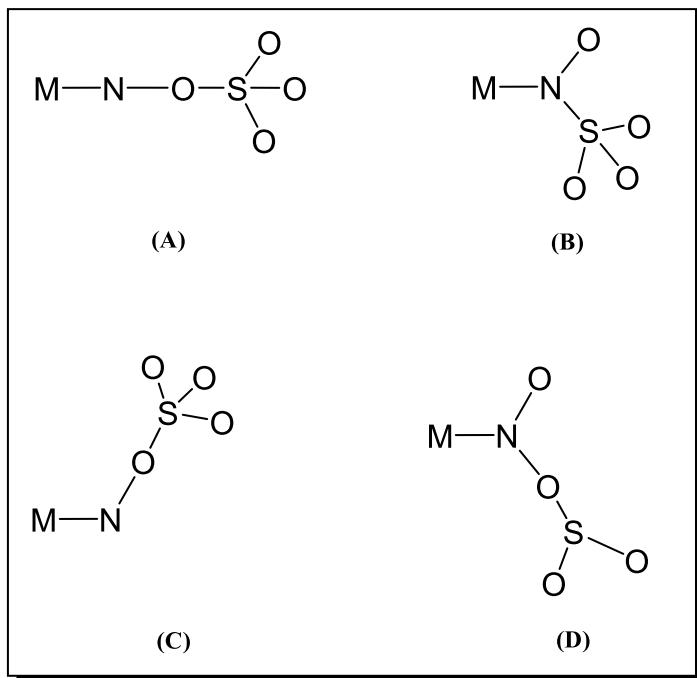
Além dos íons OH^- e HS^- , outros estudos foram realizados com uma diversidade de nucleófilos, tais como hidroxilamina, hidrazina e o íon sulfito^{1,3,5-8}. Recentemente, tem-se dado especial atenção às reações entre nitrosilo complexos e nucleófilos de interesse biológico tais como tióis (RSH)^{3,7-12}. Por exemplo, a reação entre o íon complexo $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ e íons tiolato (RS^-) leva à formação de um aduto contendo o ligante nitrosotiol ($RSNO$) coordenado ao centro metálico pelo átomo de nitrogênio: $[Fe(CN)_5N(O)SR]^{(n+2)-}$ ^{3,13-14}. É sugerido que este aduto pode decompor-se e/ou então reagir com outro íon RS^- , gerando subsequentemente uma ou mais das seguintes espécies de nitrogênio: óxido nítrico (NO), nitroxila (HNO), monóxido de dinitrogênio (N_2O) e amônia (NH_3), além de espécies oxidadas de enxofre (RSSR) e radicais ($RS\bullet^-$, $RSSR\bullet^-$, $RSOO\bullet^-$)^{3,13-14}.

Uma das primeiras reações entre nucleófilos e nitrosilo complexos foi realizada em 1861¹⁵⁻¹⁶, e tratava da reação entre o nitroprussiato e o ânion sulfito (SO_3^{2-}). Essa reação, que ficou conhecida como “reação de Boedeker”, originava um aduto de coloração vermelha, sugerido como sendo a espécie $[Fe(CN)_5N(O)SO_3]^{4-}$ (Eq. 2):



Estudos subsequentes foram realizados com o sistema apresentado na Eq. (2). Em estudos da década de 1960⁵ com o íon complexo $[Fe(CN)_5(N(O)SO_3)]^{4-}$, os autores não conseguiram chegar a uma conclusão com relação ao modo pelo qual o sulfito estava ligado ao NO. Os modos de ligação sugeridos na época estão ilustrados na Figura 1⁵.

Figura 1 - Modos de ligação sugeridos para a reação entre os nitrosilo complexos ($[M-NO]$) com íons sulfito (SO_3^{2-})⁵.



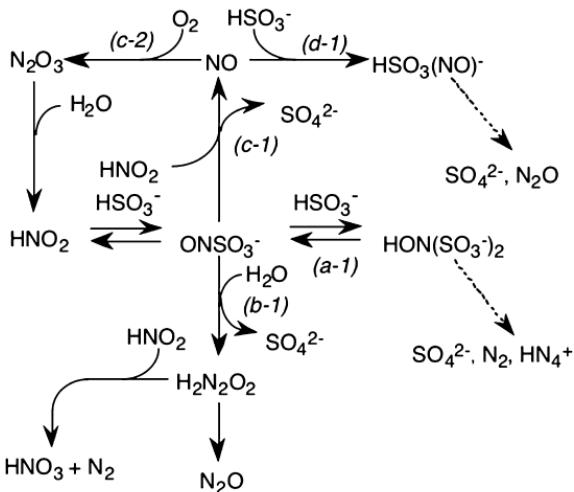
Fonte: referência⁵

A dúvida com relação ao modo de coordenação (Figura 1) foi somente sanada em 1983¹⁶, quando Bottomley *et al.*¹⁶ obteve cristais do íon complexo $[RuCl(bipy)_2(N(O)SO_3)]$ (bipy = 2,2'-bipiridina) e por espectroscopia de difração de raio-X verificou-se que o íon SO_3^{2-} ligava-se ao N do NO pelo átomo de enxofre, gerando o ligante $N(O)SO_3^-$ (item (B) na Figura 1) coordenado ao centro metálico. Apesar dessa importante contribuição, Bottomley limitou seu trabalho apenas à descrição estrutural dos complexos isolados, principalmente devido à baixa solubilidade desses compostos em solventes com os quais não fossem reativos¹⁶. Desde então, nenhum outro trabalho tratou da síntese e reatividade desse ligante ainda pouco explorado. Esse fato nos motivou a buscar novos sistemas em que os complexos contendo o ligante $N(O)SO_3^-$ fossem solúveis e estáveis para a realização de estudos de reatividade química destas espécies.

Apesar de sais da espécie $N(O)SO_3^-$ não terem sido isolados, o íon $N(O)SO_3^-$ é descrito como um intermediário na síntese de Raschig da hidroxilamina¹⁵⁻¹⁶. A literatura também sugere que o ânion $N(O)SO_3^-$ pode ser formado no estômago¹⁷, pela reação entre as espécies HSO_3^- e HNO_2 (respectivamente provenientes do sulfito e nitrito/nitrato presentes em diversos alimentos). Diversas espécies podem então ser geradas a partir dessa reação¹⁷, conforme

ilustrado na Figura 2. Esses fatos ressaltam a importância dos estudos sobre a reatividade da espécie $\text{N}(\text{O})\text{SO}_3^-$, que ainda foi muito pouco explorada.

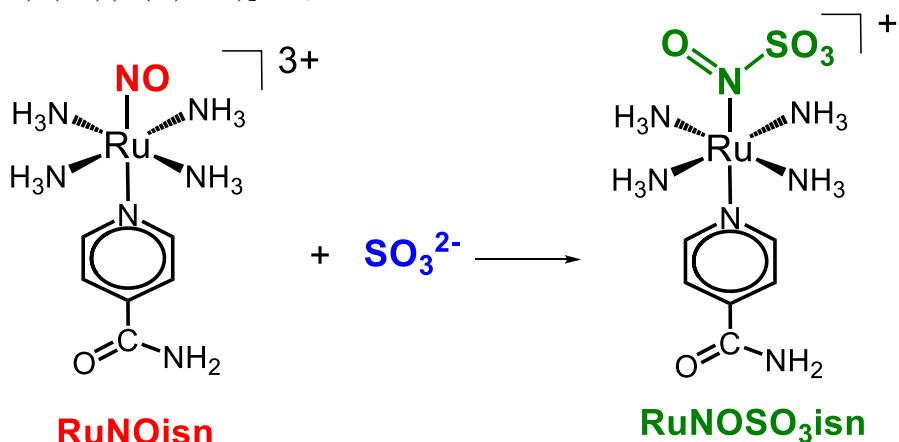
Figura 2 - Possíveis reações entre sulfito e nitrito em meio ácido



Fonte: Reproduzido da ref. ¹⁷

Um trabalho recentemente realizado em nosso Grupo¹⁸ descreveu a reação entre o nitrosilo *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{Isn})(\text{NO}^+)]^{3+}$ (Isn = isonicotinamida, abreviado como **RuNOisn** na Figura 3) com íons SO_3^{2-} , onde foi possível isolar o nitrosilsulfito complexo *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{Isn})(\text{N}(\text{O})\text{SO}_3)]\text{PF}_6$ (Figura 3, abreviado como **RuNOSO₃Isn**).

Figura 3 - Ilustração da etapa de síntese para obtenção do nitrosilsulfito complexo *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{Isn})(\text{N}(\text{O})\text{SO}_3)]\text{PF}_6$, abreviado como **RuNOSO₃Isn**



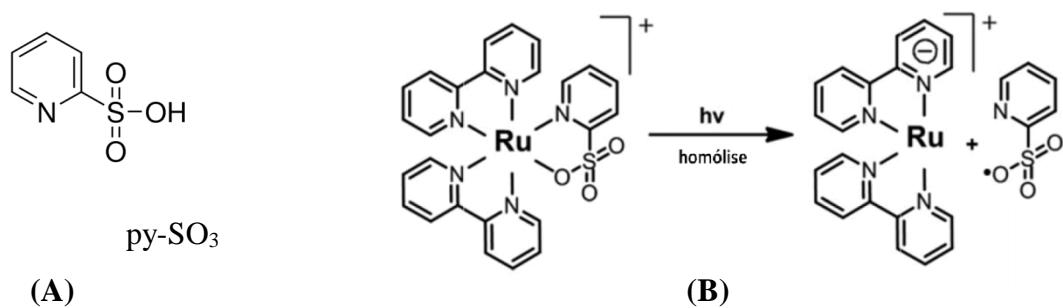
Fonte: Autoria própria.

O íon complexo **RuNOSO₃Isn** se mostrou estável em solução aquosa (tampão fosfato, pH 7,4) por um período suficiente ($t_{1/2} \sim 400$ min, a $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$) para a realização de ensaios de

reatividade química e fotoquímica¹⁸. Observou-se que a fotólise ($\lambda_{\text{irrad}} = 355, 415$ e 532 nm) do íon complexo **RuNOSO₃isn** em solução aquosa leva à formação dos radicais óxido nítrico (NO) e sulfito ($\text{SO}_3^{\bullet-}$), conforme detectados pela técnica de *spin-trapping* EPR¹⁸.

Sabe-se que o NO tem importância comprovada em diversas funções biológicas¹⁹⁻²², enquanto que a espécie $\text{SO}_3^{\bullet-}$ tem despertado recente interesse nessa área²³⁻²⁷. Dois recentes trabalhos²⁸⁻²⁹ utilizaram o ligante 2-piridinosulfônico (py-SO₃, Figura 4A), coordenado a complexos do tipo $[\text{Ru}(\text{L})\text{py-SO}_3]^+$ (em que L = bipiridina e bipiridinas substituídas), e verificaram que o radical py-SO₃[•] pode ser formado por meio da irradiação desses complexos com luz UV (355 nm) e visível (Figura 4B). Os autores concluíram que o radical formado (py-SO₃[•]) tem a capacidade de clivar o DNA sob condições de hipóxia. Espécies capazes de clivar o DNA por um processo independente de O₂ são propostas como uma alternativa para a terapia contra células tumorais hipóxicas²⁸⁻²⁹, já que outras terapias em uso, tais como a fotoclivagem do DNA *via* a formação de oxigênio singuleto (¹O₂), são dependentes da presença de O₂. Portanto, em analogia a esse estudo, uma das possíveis aplicações para os complexos *trans*-[Ru(NH₃)₄(L)(N(O)SO₃)]PF₆ seria na fotoclivagem do DNA por meio da formação controlada do radical SO₃^{•-} induzida por luz.

Figura 4 - (A) Ligante 2-piridinosulfônico, py-SO₃, e (B) liberação do radical py-SO₃[•] durante a irradiação com luz.



Fonte: Reproduzido das refs. ²⁸⁻²⁹

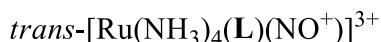
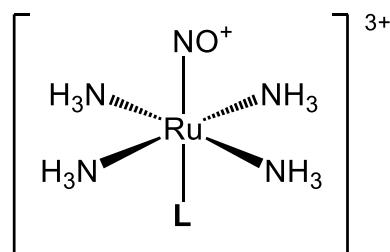
O radical SO₃^{•-} também tem importância ambiental por ser o precursor do radical sulfato (SO₄^{•-}), Eqs. 3-6^{25,30-32}:



A espécie $\text{SO}_4^{\bullet-}$ é um forte oxidante ($E^\circ = 2,5\text{--}3,1 \text{ V}$) quando comparado ao radical hidroxila (OH^\bullet , $E^\circ = 1,8\text{--}2,7 \text{ V}$), e devido a essa característica, o radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ tem sido empregado em tecnologias de descontaminação³³⁻³⁵. Outra aplicação recente do radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ é em síntese orgânica, onde observou-se que álcoois aromáticos podem ser seletivamente oxidados aos respectivos aldeídos, e os aldeídos à ésteres, por meio da reação com $\text{SO}_4^{\bullet-}$.³⁶⁻³⁷

No presente trabalho, a escolha dos nitrosilos de tetraaminas de rutênio do tipo *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{L})(\text{NO}^+)]^{3+}$ ($\text{L} = \text{N-heterocíclicos}$), figura 5, para a reação com íons SO_3^{2-} foi feita em função da vasta experiência que o nosso Grupo³⁸⁻⁴⁰ acumulou a respeito da síntese e da reatividade desses complexos. Esses nitrosilos apresentam boa solubilidade e estabilidade em solução aquosa, e relativa inércia do plano equatorial, formado pelas aminas, às reações de substituição. Além disso, para os complexos *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{L})(\text{NO}^+)]^{3+}$, verificou-se que é possível modular a reatividade do NO em função da escolha do ligante L *trans*-posicionado.

Figura 5 - Estrutura das tetraaminas de rutênio(II) com o ligante nitrosônio (NO^+). $\text{L} = \text{N-heterocíclicos, NH}_3$ ou ésteres de fósforo

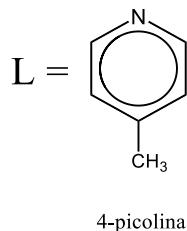


Fonte: Autoria própria.

Com base no exposto, no presente trabalho objetivou-se expandir os estudos iniciais realizados com o complexo *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{L})(\text{N}(\text{O})\text{SO}_3)]\text{PF}_6$. A ideia inicial foi sintetizar novos compostos do tipo *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{L})(\text{N}(\text{O})\text{SO}_3)]\text{PF}_6$ e avaliar as alterações na

reatividade do ligante $-\text{N}(\text{O})\text{SO}_3$ em função do ligante L *trans*-posicionado. No presente trabalho utilizou-se L = 4-picolina (4-metilpiridina), figura 6.

Figura 6 - Ligante L = 4-picolina utilizado na síntese do complexo *trans*-
[Ru(NH₃)₄(L)(N(O)SO₃)](PF₆)



Fonte: Autoria própria.

A principal diferença entre o ligante isonicotinamida (isn) e 4-picolina (4-pic), é o $\text{p}K_a$ do nitrogênio piridínico, em que para a isn o $\text{p}K_a$ é 3,5 e para 4-picolina o $\text{p}K_a \sim 6,0$ ⁴¹⁻⁴³. O estudo comparativo entre os complexos *trans*-[Ru(NH₃)₄(L)(N(O)SO₃)]PF₆, em que L = isn ou 4-pic, auxiliará no entendimento do efeito eletrônico que o ligante L *trans*-posicionado ao ligante NOSO₃ terá na reatividade dessa classe de complexos.

2 OBJETIVOS

Sintetizar e caracterizar o complexo *trans*-[Ru(NH₃)₄(4-pic)(N(O)SO₃)]PF₆ para a realização de estudos de reatividade química em solução aquosa.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes, materiais e solventes

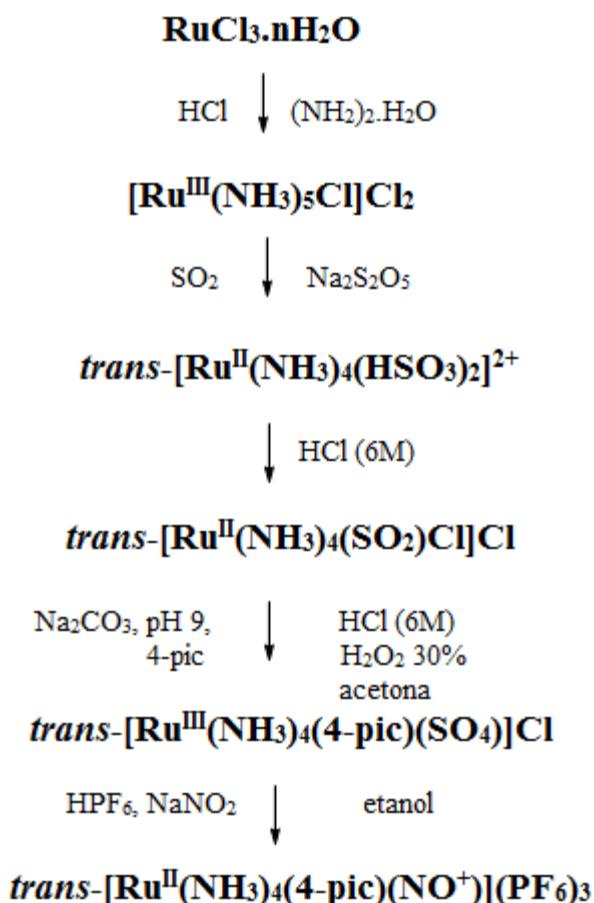
Os reagentes foram adquiridos das empresas Sigma-Aldrich, Strem Chemicals, Panreac, J.T.Baker, Tedia ou Merck e utilizados da forma que recebidos. Tricloreto de rutênio(III) hidratado (RuCl₃ × nH₂O, Strem Chemicals 99%) foi o precursor sintético dos demais complexos de rutênio. Quando necessário, as soluções foram desareadas com argônio 5.0 (White Martins) por pelo menos 30 min.

3.2 Síntese dos complexos

Os nitrosilo complexos de rutênio *trans*-[Ru^{II}(NH₃)₄(L)(NO⁺)](PF₆)₃ (L = isn, 4-pic ou pz) e os respectivos precursores foram sintetizados conforme procedimento descrito na

literatura³⁸⁻⁴⁰. O fluxograma simplificado da rota sintética para a obtenção dos nitrosilo complexos é apresentado na Figura 7. Cabe ressaltar que o nosso Grupo tem vasta experiência na síntese de todos os complexos apresentados na Figura 7.

Figura 7 - Etapas de síntese para a obtenção do nitrosilo complexo *trans*-[Ru(NH₃)₄(4-pic)(NO⁺)](PF₆)₃.



Fonte: Autoria própria.

3.2.1 Sínteses

Na síntese dos complexos [Ru^{III}(NH₃)₅Cl]Cl₂ e *trans*-[Ru^{II}(NH₃)₄(SO₂)Cl]Cl, utilizou-se o procedimento similar ao descrito na literatura⁴⁴⁻⁴⁶, conforme descrito no item a seguir.

3.2.2 Síntese dos complexo [Ru^{III}(NH₃)₅Cl]Cl₂ e *trans*-[Ru^{II}(NH₃)₄(SO₂)Cl]Cl

Procedimento: Para a síntese do complexo $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, 2,00 g de tricloreto de rutênio ($\text{RuCl}_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$) foram dissolvidos em 27,0 mL de água destilada. Em seguida, 26,0 mL de hidrato de hidrazina ($\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (Sigma-Aldrich 80%) foram adicionados cuidadosamente, sob agitação constante e banho de gelo. A mistura permaneceu reagindo por 12 horas. Em seguida, 50,0 mL de HCl concentrado (Panreac 37%) foram adicionados sob banho de gelo. A solução foi mantida em refluxo por duas horas. Ocorreu a formação de um precipitado amarelo após resfriamento da solução até temperatura ambiente. Então a mistura foi resfriada em banho de gelo, filtrada, e o sólido foi lavado duas vezes com HCl 1,5 M gelado. O sólido obtido foi dissolvido em 200 mL de HCl 0,1 M a quente ($50-60 \pm 0,5^\circ\text{C}$). Após completa dissolução, a solução foi filtrada à quente em um funil de placa porosa. Foi adicionado ao filtrado excesso de HCl concentrado (12,0 M) sob banho de gelo. O sólido de cor amarela foi separado por filtração, seco à vácuo e estocado ao abrigo da luz.

A síntese do complexo *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_2)\text{Cl}]\text{Cl}$ foi realizada em um balão de fundo redondo de duas bocas. Nele, 140 mL de água destilada foram adicionados e aquecidos até $75 \pm 0,5^\circ\text{C}$ (banho-maria), e então borbulhou-se $\text{SO}_{2\text{(g)}}$ (3.0 White Martins) por uma hora. Em seguida, 5,32 g de metabissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) (J.T.Baker 97,7%) e 2,0 g de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ foram adicionados sob agitação, e o borbulhamento de SO_2 continuou por mais uma hora de reação. A solução foi colocada em banho de gelo, e o sólido *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{HSO}_3)_2]$ foi filtrado rapidamente, lavado com éter (Panreac 99,7%) e seco sob vácuo. Em seguida, todo o sólido obtido foi re-dissolvido em 400 mL de HCl 6,0 M, e a solução colocada em refluxo por 30 minutos. A solução resultante foi filtrada à quente e resfriada em refrigerador por 12 horas em atmosfera de Ar. Cristais de coloração marrom foram obtidos e o material foi separado por filtração, lavados com HCl 6,0 M gelado, secos e estocados à vácuo ao abrigo da luz.

3.2.3 Síntese do complexo *trans*- $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(4\text{-pic})(\text{SO}_4)]\text{Cl}$

O íon complexo *trans*- $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(4\text{-pic})(\text{SO}_4)]\text{Cl}$ foi sintetizado de forma análoga ao procedimento descrito na literatura para outras tetraaminas de rutênio com ligantes N-heterocíclicos e sulfato⁴⁷.

Procedimento: Em 9 mL de água destilada previamente desaerada, foram dissolvidos 150 mg do complexo *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_2)\text{Cl}]\text{Cl}$, seguida da adição de carbonato de sódio (Na_2CO_3) (Merck 98%) até a solução atingir pH 9,0. Essa solução final tem coloração amarelada. Em seguida, foram adicionados 318 μL de solução de 4-picolina (Sigma-Aldrich

98%). Então, 3,0 mL de HCl 6M foram adicionados, seguidos de 1,5 mL de H₂O₂ 30% (Merck). A solução permaneceu sob agitação por 5 minutos, e então foram adicionados 40 mL de acetona (Tedia 99,9%). A solução permaneceu em um refrigerador por 12 horas. O sólido obtido foi coletado por filtração, lavado com acetona, seco e estocado à vácuo ao abrigo da luz.

3.2.4 Síntese do complexo *trans*-[Ru^{II}(NH₃)₄(4-pic)(NO⁺)](PF₆)₃

A rota de síntese para o complexo *trans*-[Ru^{II}(NH₃)₄(4-pic)(NO⁺)](PF₆)₃ seguiu procedimento descrito na literatura para outros nitrosilos de rutênio³⁸⁻³⁹.

Procedimento: Em 4,0 mL de solução de HPF₆ (Sigma-Aldrich 55%) pH 3,0 desaerada, foram dissolvidos 50 mg de *trans*-[Ru^{III}(NH₃)₄(4-pic)(SO₄)]Cl. Em seguida, o complexo foi reduzido com amálgama de zinco (ZnHg), sob fluxo de argônio, por 30 minutos. Essa solução foi então transferida para um balão de fundo redondo contendo 2 mL de solução de HPF₆ 2 M desaerada. Em seguida, 80 mg de NaNO₂ (Sigma-Aldrich 99%) foram adicionados à essa solução, que permaneceu sob agitação por 1 hora. Então etanol (Panreac 99,9%) foi adicionado para que houvesse a precipitação. O sólido obtido foi coletado por filtração, lavado com etanol, seco e estocado à vácuo, ao abrigo da luz.

3.2.5 Síntese do íon complexo *trans*-[Ru(NH₃)₄(4-pic)(N(O)SO₃)]PF₆

A síntese do nitrosilo complexo *trans*-[Ru(NH₃)₄(4-pic)(N(O)SO₃)]PF₆ (abreviado como **RuNOSO₃pic**) foi realizada adicionando-se sulfito de sódio (Merck 98%) (Na₂SO₃, 125 mg, n = 9,92 x 10⁻⁴ mol) em uma solução de 6,0 mL de água destilada contendo o complexo **RuNOSO₃pic** (31,3 mg, n = 4,3 x 10⁻⁵ mol), com T = 25°C e sob agitação vigorosa. Em seguida, NH₄PF₆ (Strem Chemicals 99%) (100 mg, n = 6,13 x 10⁻⁴ mol) foi adicionado à solução. Houve formação de precipitado com coloração verde, que fora armazenado por duas horas no refrigerador e em seguida isolado por filtração.

Não foi possível obter cristais do complexo isolado que pudessem ser utilizados na difratometria de raio-X. Diferente do que já fora reportado¹⁸, o volume de água não foi um fator que influenciava no tempo de formação dos cristais. Uma síntese de maneira análoga deve ser realizada para a obtenção de cristais que possam ser utilizados na difratometria de raio-X, já que os cristais até o momento obtidos não possuíam tamanho suficiente para serem utilizados na técnica.

Na figura 8 está representado o espectro no infravermelho do complexo **RuNOSO₃pic** obtido de acordo com a rota de síntese supracitada. Na figura 8, pode-se notar que o estiramento

referente ao ligante NOSO_3 encontra-se na região de 1750 cm^{-1} até 900 cm^{-1} , e que os estiramientos na região de 800 cm^{-1} são referentes às vibrações do contra íon PF_6^- . Sendo assim, assume-se que a síntese do nitrosilsulfito complexo foi realizada com sucesso, pois os estiramientos estão de acordo com os apresentados para o complexo contendo isonicotinamida e outros complexos do tipo $[\text{ML}_5(\text{N}(\text{O})\text{SO}_3)]^{n+}$.^{16,18}

3.3 Caracterização e investigação da reatividade por espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Para realizar os ensaios de RMN, utilizou-se um espectrofotômetro Agilent operando na frequência de 500 MHz para o ^1H . Como solvente, fez-se uma solução contendo metade de seu volume em óxido de deutério (D_2O) (Sigma-Aldrich 99%) e a outra metade contendo o tampão fosfato pH 7,4. O sal de sódio do ácido (Sigma-Aldrich 98%) (trimetilsilil)-2,2',3,3'-tetradeuteropropionico (TMSP-D4, $\delta_{^1\text{H}, ^{13}\text{C}} = 0 \text{ ppm}$) foi utilizado como referência e os espectros foram adquiridos utilizando-se uma sequencia de pulso PRESAT com presaturação de água à temperatura de $25 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.4 Estabilidade térmica do complexo $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{4-pic})(\text{N}(\text{O})\text{SO}_3)]^+$ em solução aquosa

A estabilidade térmica do complexo RuNOSO_3 foi realizada em diferentes temperaturas, mantendo-se o pH de 7,4 e uma concentração de $C_{\text{Ru}} = 6,4 \times 10^{-5} \text{ M}$. Utilizou-se tampão fosfato ($C = 20 \text{ mM}$ e $\mu = 0,531 \text{ M}$) e os ensaios foram realizados nas temperaturas $40 \pm 0,5$, $45 \pm 0,5$, $50 \pm 0,5$, $55 \pm 0,5$ e $60 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Os ensaios foram acompanhados por espectroscopia eletrônica de absorção, sendo que o ensaio para a temperatura de $45 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ foi acompanhado também por RMN de ^1H .

3.5 Reação do complexo $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{4-pic})(\text{N}(\text{O})\text{SO}_3)]^+$ com íons hidróxido (OH^-)

A reação do complexo $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{4-pic})(\text{N}(\text{O})\text{SO}_3)]^+$ com íons hidróxidos foi realizada de acordo com a literatura⁴⁸ mantendo-se uma condição de pseudo primeira ordem. Assim, para a reação $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$, um dos reagentes foi mantido em um excesso de pelos menos dez vezes em relação ao outro. Assumindo B como estando em excesso, a lei que define a reação é a seguinte: $k_{\text{obs}} = k[\text{B}]$. A inclinação da reta obtida do gráfico $k_{\text{obs}} \text{ vs } [\text{B}]$ fornece a

constante de reação de segunda ordem, k (L mol⁻¹ s⁻¹). Tendo-se o valor de absorbância final (A_f), absorbância em cada tempo de reação (A_t), pode-se chegar ao k_{obs} pela equação:

$$\ln(A_f - A_t) = k_{obs} \cdot t \quad (7)$$

Para os experimentos cinéticos, utilizou-se a concentração do complexo de $C_{Ru} = 1,0 \times 10^{-4}$ M, concentrações de OH⁻ com excesso entre 150 e 600 vezes e $\mu = 20$ mM (NaTFA). As constantes de velocidade k foram determinadas pela regressão linear do gráfico k_{obs} vs [OH⁻].

3.6 Determinação do pK_a do íon complexo *trans*-[Ru(NH₃)₄(4-pic)N(O)SO₃]⁺

A determinação do pK_a do íon complexo foi realizada por titulação com o ácido trifluoroacético (HTFA) (Sigma-Aldrich 99%) e acompanhada espectrofotometricamente⁴⁹. O experimento foi realizado utilizando-se uma solução aquosa (20 mL) de pH 7,84 e força iônica $\mu = 0,1$ M (trifluoroacetato de sódio, NaTFA) contendo o complexo $trans$ -[Ru(NH₃)₄(4-pic)(N(O)SO₃)]⁺ ($C_{Ru} = 1,8 \times 10^{-4}$ M) que foi titulada com volumes de 2 – 5 μ L de HTFA com concentração entre 0,01 e 1,0 M. Determinou-se o pK_a pela primeira e segunda derivada da curva experimental de titulação.

3.7 Química computacional

Cálculos teóricos foram realizados de forma análoga à descrita previamente¹⁸ para o complexo *trans*-[Ru(NH₃)₄(4-pic)(N(O)SO₃)]⁺ com o auxílio do programa Gaussian 09 (G09), no qual se empregou o método de Teoria do Funcional de Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) com três parâmetros híbrido-funcional Beck's e gradiente corrigido de correlação funcional Lee-Yang-Parr's (B3LYP). A base DGDZVP (Degauss Duplo Zeta Valência Polarizada) foi utilizada em todos os cálculos para o átomo de rutênio, os átomos DGTZVP (Degauss Triplo Zeta Valência Polarizada) para de C, H, N e O, com exceção do ligante –N(O)SO₃, na qual utilizou-se 6-311+g(2d,3p).

A otimização da geometria do complexo foi realizada na presença de água como solvente, através do Modelo Contínuo de Polarizabilidade (Polarizable continuum model – PCM). Foi empregado o critério de convergência de campo auto-consistente (Self consistent field - SCF) em todos os cálculos, e o espectro de absorção teórico foi obtido utilizando-se TD-DFT, com 80 estados excitados.

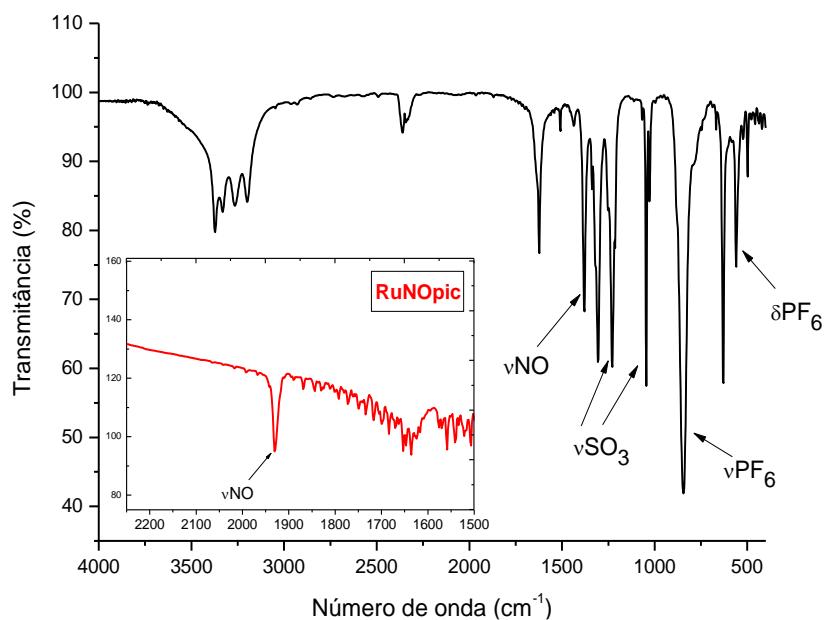
Para a obtenção das superfícies de contorno, as populações dos orbitais foram calculadas e geradas no programa Gaussview 05 e a análise da população orbital e dos dados de TD-DFT foi realizada com o auxílio do programa GaussSum 3.0.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Na figura 8 estão representados os espectros de infravermelho para o íon complexo *trans*-[Ru(NH₃)₄(4-pic)(N(O)SO₃)](PF₆) (abreviado como **RuNOSO₃pic**), e também espectro do complexo precursor *trans*-[Ru(NH₃)₄(4-pic)(NO)](PF₆)₃ (abreviado como **RuNOpic**, na região do estiramento de N-O (vNO) (Figura 8 inserida). As atribuições das bandas do complexo **RuNOSO₃pic** foram feitas com base em estudos anteriores realizados com outros nitrosilsulfato complexos do tipo [ML₅(N(O)SO₃)]ⁿ⁺.^{16,18}

Figura 8 - Espectro no infravermelho do complexo *trans*-[Ru(NH₃)₄(4-pic)(N(O)SO₃)](PF₆) (**RuNOSO₃pic**). Figura inserida: região de estiramento de NO do complexo *trans*-[Ru(NH₃)₄(4-pic)(NO)](PF₆)₃ (**RuNOpic**). Ambos os espectros em pastilha de KBr.



Fonte: Autoria própria.

O estiramento do ligante NO para o íon complexo **RuNOpic** é observado em 1931 cm⁻¹, região condizente com o caráter nitrosônio (NO⁺) desse ligante coordenado^{38,40}. Com a adição

nucleofílica do íon sulfito no complexo **RuNOpic**, resultando na formação do íon complexo **RuNOSO₃pic**, o estiramento da ligação N–O é deslocado para 1379 cm⁻¹. Essa região é análoga à observada para nitro complexos de rutênio ([L₅Ru–NO₂]), formados pela reação entre nitrosilo complexos [L₅Ru-NO] e íons hidróxido, os quais apresentam vN–O na região de 1320 a 1470 cm⁻¹.⁴⁸ Esse deslocamento ocorre pois há enfraquecimento da ligação N–O, que apresentava caráter de tripla ligação (N–O) nos nitrosilo complexos (L₅Ru-NO), e que passa a ter caráter de dupla ligação após o ataque do nucleófilo (ex.: OH⁻ ou SO₃²⁻).^{18,48}

O enfraquecimento da ligação N–O após o ataque nucleofílico em nitrosilo complexos também pode ser confirmado avaliando-se a distância da ligação N–O, que no íon complexo **RuNOpic** é de 1,73 Å⁴⁰ e no complexo **RuNOSO₃pic** é de 1,21 Å, de acordo com cálculos realizados no presente trabalho, e também com dados reportados na literatura para outros nitrosilsulfito complexos^{16,18}.

Na tabela 1 estão listadas as principais bandas observadas no espectro no infravermelho para nitrosilsulfito complexos do tipo [ML₅(N(O)SO₃)]ⁿ, em comparação aos dados obtidos no presente trabalho para o íon complexo **RuNOSO₃pic**.

Tabela 1 - Principais bandas observadas no espectro no infravermelho para complexos do tipo [ML₅(N(O)SO₃)]ⁿ

Complexo	Atribuições*							
	v(N-O) (S-O)	vassim.		v _{sim.}		v _{sim.}		δ _{assim.}
		(S-O)	(S-O)	(S-O)	(O-N-S)	(O-S-O)	v(P-F)	δ(F-P-F)
Cs ₄ [Fe(CN) ₅ (N(O)SO ₃)] ^a	1357s	1252s	1229s	1041s	758w	621s	-	-
trans-[RuCl(py) ₄ (N(O)SO ₃)] ^a	1346s	1273sh	1258s	1031s	770	604	-	-
cis-[RuBr(bipy) ₂ (N(O)SO ₃)] ^a	1372s	1270sh	1255s	1040s	775	605s	-	-
cis-[RuCl(bipy) ₂ (N(O)SO ₃)] ^a	1370s	1267sh	1250s	1038s	775	612	-	-
trans-[Ru(NH ₃) ₄ (isn)(N(O)SO ₃)](PF ₆) ^b	1366s	1263sh	1225s	1040s	778m	623s	845	558
trans-[Ru(NH ₃) ₄ (4-pic)(N(O)SO ₃)](PF ₆) ^c	1379s	1251sh	1228s	1045s	781s	630s	845	559s

^aref. ¹⁶. ^bref. ¹⁸. ^cPresente trabalho. *s = forte; m = média; w = fraca; sh = ombro.

De acordo com os dados coletados e apresentados na tabela 1, os resultados de espectroscopia vibracional na região do infravermelho para o complexo **RuNOSO₃pic** estão

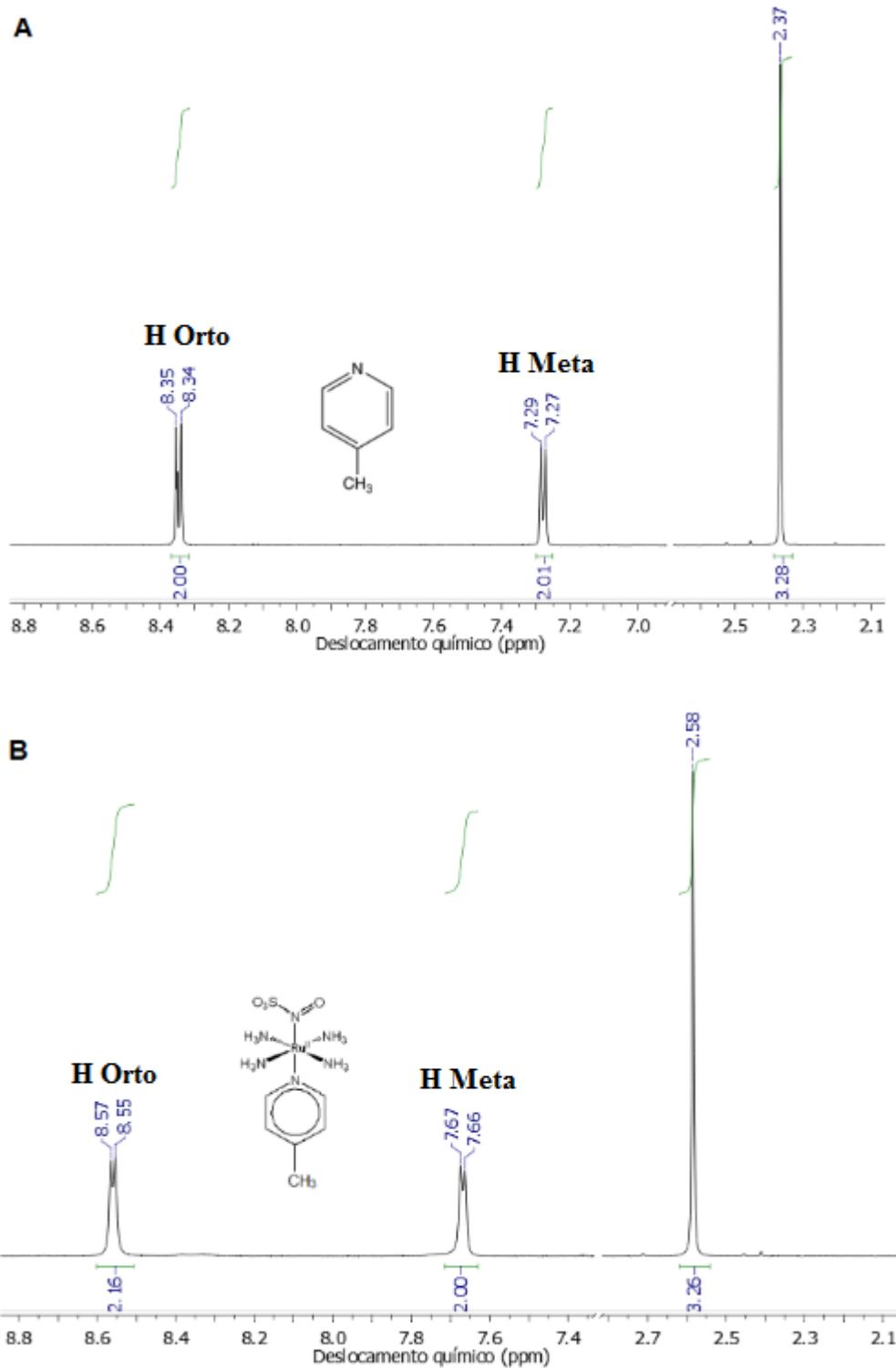
dentro da faixa reportada para os demais complexos do tipo $[ML_5(N(O)SO_3)]^n$.^{16,18} É possível notar que apesar da diferença na esfera de coordenação dos diversos nitrosilsulfito complexos $[ML_5(N(O)SO_3)]^n$ (Tabela 1), as bandas relacionadas aos modos vibracionais do ligante $N(O)SO_3^-$ apresentaram uma variação de no máximo 33 cm^{-1} .

4.2 Espectroscopia de Ressonância magnética nuclear (RMN) e de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)

O íon complexo **RuNOSO₃pic** foi caracterizado por meio de espectroscopia de RMN de ^1H , em que avaliou-se o deslocamento químico do ligante 4-picolina livre (em solução) e coordenado ao centro metálico.

A solução contendo apenas o ligante 4-picolina em solução de 50% D_2O e 50% tampão fosfato pH 7,4 apresentou dois dubletos com deslocamento químico (δ) de 8,35 e 7,29 ppm, e um singuleto com δ de 2,37 ppm. (Figura 9 A). Esses dubletos foram atribuídos aos hidrogênios nas posições orto e meta, respectivamente, do ligante 4-picolina, e o singuleto à metila ligada na posição *para* do anel piridínico. O espectro de RMN de ^1H do complexo **RuNOSO₃pic** nas mesmas condições descritas para a 4-picolina livre (não-coordenada) apresenta dois dubletos e um singuleto em uma região de menor blindagem do núcleo de hidrogênio, com δ de 8,57, 7,67, e 2,58 ppm, referentes, respectivamente, aos hidrogênios orto e meta, e a metila na posição *para* do anel piridínico do ligante 4-picolina coordenado ao íon complexo **RuNOSO₃pic**.

Figura 9 - Espectro de RMN de ^1H da 4-picolina livre (A) e do complexo **RuNOSO₃pic** (B) em solução de 50% D_2O e 50% tampão fosfato pH 7,4 (referência: TMSPd-4 $\delta = 0,00\text{ ppm}$)



Fonte: Autoria própria.

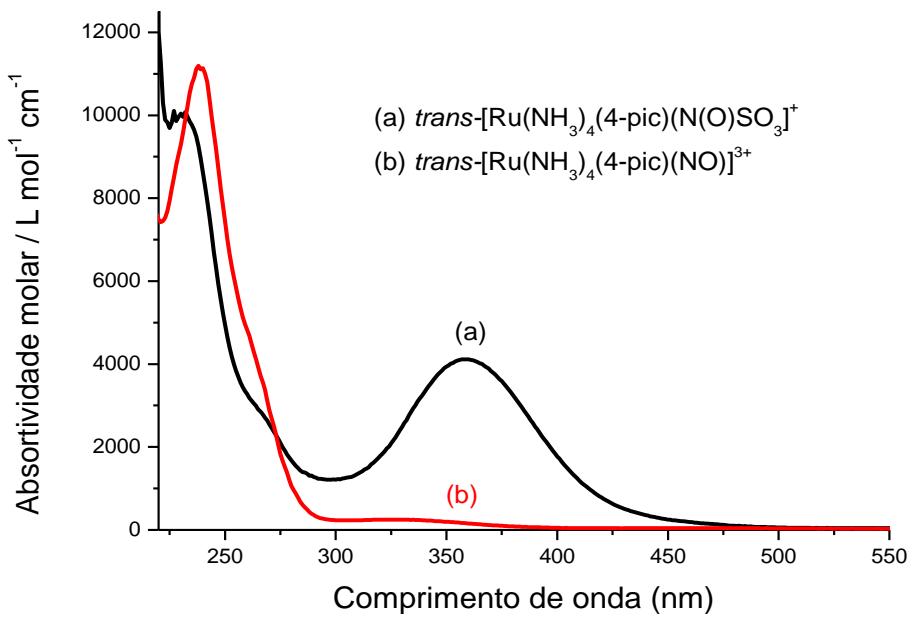
O resultado ilustrado na Figura 9 é similar ao obtido para a isonicotinamida livre e coordenada ao complexo **RuNOSO₃isn**¹⁸, que também apresentou deslocamento para regiões de menor blindagem quando coordenada ao metal.

Analogamente ao resultado observado para o íon do nitrosilo complexo *trans*-[Ru^{II}(NH₃)₄(4-pic)(NO)]³⁺,³⁸⁻⁴⁰ o complexo *trans*-[Ru(NH₃)₄(4-pic)(N(O)SO₃)](PF₆) não apresentou sinal no espectro de EPR (T = 77 K), o que sugere spin eletrônico *S* = 0 no estado fundamental. Com base nesse resultado, o complexo *trans*-[Ru(NH₃)₄(4-pic)(N(O)SO₃)](PF₆) pode ser formalmente descrito como uma espécie de Ru(II), baixo spin, com ligante N(O)SO₃⁻, similar ao reportado para a outros íons complexos do tipo [ML₅(N(O)SO₃)]^{*n*}.^{16,18}

4.3 Espectroscopia eletrônica de absorção

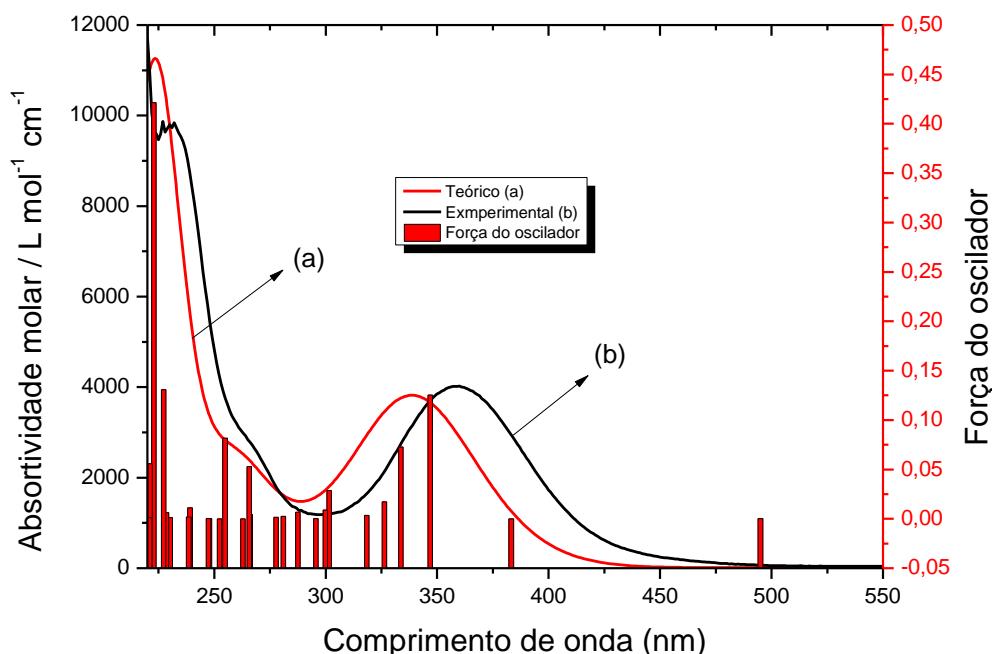
Na Figura 10 estão ilustrados os espectros eletrônicos experimentais dos complexos **RuNOpic** e **RuNOSO₃pic**, e na figura 11, a comparação entre o espectro experimental e o espectro teórico, obtido por cálculos computacionais (TD-DFT), do complexo **RuNOSO₃pic**. De acordo com a figura 10, observa-se o surgimento da banda com $\lambda_{\text{max}} = 358$ nm após a reação do complexo precursor **RuNOpic** com o íon sulfito SO₃²⁻, gerando o ligante NOSO₃ no íon complexo **RuNOSO₃pic**. Essa banda foi atribuída à transferência de carga do metal para o ligante Ru \rightarrow NOSO₃, por meio de cálculos computacionais (TD-DFT). As demais bandas observadas para o complexo **RuNOSO₃pic** e as respectivas atribuições estão resumidas na tabela 2. Na tabela 3 são apresentados os dados de composição orbital do complexo **RuNOSO₃pic**, os quais auxiliaram nas atribuições das transições eletrônicas.

Figura 10 - Espectro eletrônico experimental dos complexos (a) **RuNOSO₃pic** e (b) **RuNOpic**



Fonte: Autoria própria.

Figura 11 - Espectro eletrônico teórico e experimental do complexo **RuNOSO₃pic**. Experimental: em tampão fosfato pH 7,4, e teórico: utilizando-se o funcional *b3lyp* e as bases *dgdzvp* para o rutênio, *dgtzvp* para os ligantes NH₃ e 4-picolina, e *6-311+g(2d,3p)* para o ligante NOSO₃. As barras representam a força do oscilador de cada transição.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 2 - Atribuição das principais bandas para o complexo **RuNOSO₃pic**

λ Exp. (nm)	λ Teórico (nm)	Força do oscilador	Transição e Contribuição	Atribuição*
	346	0,1254	H-2 → LUMO (65%)	TCML: Ru → NOSO ₃
358	333	0,0729	H-2→LUMO (16%), H-1→L+3 (10%), H-1→L+4 (49%)	TCML: Ru → NOSO ₃ , $d \rightarrow d$
	301	0,0289	HOMO→L+1 (23%), HOMO→L+3 (40%), HOMO→L+4 (15%)	TCML: Ru → 4-pic, $d \rightarrow d$, $d \rightarrow d$
268	265	0,053	H-2→L+1 (79%)	TCML: Ru → 4-pic
	254	0,0818	H-6→LUMO (86%)	TCLL: 4-pic → NOSO ₃
	227	0,1308	H-3→L+3 (22%), H-1→L+5 (58%)	TCLM + TCLL: NOSO ₃ → Ru + NOSO ₃ , $d \rightarrow d$
231			H-3→L+3 (28%), H-3→L+4 (12%), H-1→L+5 (38%)	TCLM + TCLL: NOSO ₃ → Ru + NOSO ₃ , $d \rightarrow d$
	222	0,4214		
	221	0,056	H-6→L+2 (22%), H-5→L+1 (66%)	4-pic → 4-pic, 4-pic → 4-pic

*TCML = transferência de carga do metal para o ligante; TCLM = transferência de carga do ligante para o metal; TCLL = transferência de carga de ligante para ligante.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 3 - Composição orbital do complexo **RuNOSO₃pic**

Contribuição (%)					
Nº	Orbital	Orbital	4-pic	Ru	NH ₃
100	L+5	0	91	9	0
99	L+4	2	66	24	8
98	L+3	6	57	12	25
97	L+2	96	3	2	0
96	L+1	94	3	0	2
95	LUMO	5	19	1	76
94	HOMO	0	93	4	3
93	H-1	1	81	2	15
92	H-2	8	67	2	23
91	H-3	5	18	1	76
90	H-4	0	1	1	99
89	H-5	99	0	0	0
88	H-6	91	6	2	1

Fonte: Autoria própria.

Em seguida, estão apresentados os resultados referentes às transições eletrônicas do complexo **RuNOSO₃pic** e também do complexo de estrutura similar **RuNOSO₃isn**.

Tabela 4 - Regiões de máximo de absorbância e principais contribuições das respectivas transições eletrônicas dos complexos **RuNOSO₃isn** e **RuNOSO₃pic** em tampão fosfato pH 7,4

Complexo	Bandas (ϵ M ⁻¹ cm ⁻¹) e respectivas atribuições		
	362 nm (ϵ = 6000)	275 nm (ϵ = 3200)	226 nm (ϵ = 12100)
<i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (isn)(N(O)SO ₃)] ⁺ ^a	TCML (Ru→NOSO ₃)	TCLL (isn→NOSO ₃)	TCLL (isn→NOSO ₃)
	358 nm (ϵ = 4000)	268 nm (ϵ = 3000)	231 nm (ϵ = 10000)
<i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (4-pic)(N(O)SO ₃)] ⁺ ^b	TCML (Ru→NOSO ₃)	TCLL (4-pic→NOSO ₃)	TCLM (NOSO ₃ →Ru)

^aref.¹⁸; ^bpresente trabalho.

Comparando-se os resultados de espectroscopia eletrônica de absorção para o íon complexo **RuNOSO₃pic** com resultados anteriores obtidos em nosso grupo para o complexo **RuNOSO₃isn** (Tabela 4)¹⁸, pode-se concluir que o espectro eletrônico e as atribuições das transições eletrônicas desses dois complexos são muito similares. Esse resultado sugere que houve pouca influência na energia necessária para a TCML (Ru→NOSO₃) nesses dois complexos, apesar do ligante isn (pK_a 3,61) ser um ácido π mais forte que a 4-pic (pK_a 6,11)⁴³, o que portanto, a princípio, resultaria em uma menor densidade eletrônica centrada no metal no caso do complexo **RuNOSO₃isn** em comparação com o complexo **RuNOSO₃pic**. Na sessão seguinte será discutida a influência do ligante *trans*-posicionado ao ligante NOSO₃.

4.3.1 Influência do ligante *trans*-posicionado ao ligante NOSO₃

Conforme discutido no tópico anterior, o espectro eletrônico dos complexos **RuNOSO₃pic** e **RuNOSO₃isn** apresentam pouca diferença, tanto no valor do $\lambda_{\text{máx}}$ das transições quanto na característica das atribuições das bandas (Tabela 4). Um fato que chama a atenção é o deslocamento do λ máximo referente à TCML Ru→NOSO₃. O modo como o anel N-heterocíclico interfere na transição eletrônica em questão pode ser explicado com base no fato de que o centro metálico realiza retrodoação com o ligante NOSO₃ envolvendo os orbitais t_{2g} do Ru e o orbital π^* do ligante NOSO₃. De forma geral, a retrodoação aumenta a população eletrônica em um orbital antiligante do ligante coordenado ao centro metálico; por um lado isso resulta na estabilização da ligação M-L, diminuindo a distância dessa ligação, mas por outro

lado isso provoca a desestabilização da ligação N–O do ligante NOSO_3 (Anexo A), aumentando a distância de ligação intramolecular N–O.

Isso ocorre, por exemplo, nos nitrosilo complexos de Ru(II) utilizados como precursores sintéticos do complexo **RuNOSO₃pic**. A retrodoação, nesse caso, Ru–NO, enfraquece a ligação N–O, uma vez que o orbital populado, tem caráter $\pi^* \text{N–O}$ ^{38-40,50}. Esse comportamento já havia sido descrito para o ligante NO em complexos do tipo *trans*-[Ru(NH₃)₄(L)(NO)]³⁺ onde observou-se que ligantes L com maior acidez π^38 deslocam o estiramento vNO para regiões de maior energia, como mostra a tabela 5. Pode-se também comparar o estiramento das espécies livres (não-coordenadas), NO⁺, NO⁰ e NO⁻, em que a ordem de ligação é maior na sequência NO⁺>NO⁰>NO⁻, o que reflete no vNO reportado para essas espécies, 2377, 1875, 1470 cm⁻¹, respectivamente⁴.

Tabela 5 - vNO de diferentes nitrosilo complexos e $\text{p}K_a$ dos ligantes (L) *trans*-posicionados ao NO

Complexo	Ligante (L) <i>trans</i> -posicionado ao NO	$\text{p}K_a$ do ligante L <i>trans</i> -posicionado ao NO	vNO (cm ⁻¹)
[Ru(NH ₃) ₅ (NO)](PF ₆) ₃	NH ₃	9,25 ^b	1913 ^a
<i>trans</i> -[Ru(L-hist)(NH ₃) ₄ (NO)](BF ₄) ₃	L-histidina	5,97 ^b	1921 ^a
<i>trans</i> -[Ru(py)(NH ₃) ₄ (NO)](BF ₄) ₃	Piridina	5,29 ^c	1931 ^a
<i>trans</i> -[Ru(isn)(NH ₃) ₄ (NO)](BF ₄) ₃	Isonicotinamida	3,61 ^c	1933 ^a
<i>trans</i> -[Ru(nic)(NH ₃) ₄ (NO)](BF ₄) ₃	Nicotinamida	3,40 ^c	1940 ^a
<i>trans</i> -[Ru(pz)(NH ₃) ₄ (NO)](BF ₄) ₃	Pirazina	0,5 ^b	1942 ^a

^aref.³⁸ ^bref. ⁵¹. ^cref. ⁴³

Na tabela 6 estão listados os valores de λ_{max} da banda de TCML Ru→NOSO₃ para diversos nitrosilsulfito complexos do tipo *trans*-[Ru(NH₃)₄(L)(N(O)SO₃)]⁺, em que o ligante L = amônia (NH₃), isonicotinamida (isn), 4-picolina (4-pic) e piridina (py) (para a piridina, os resultados apresentados são decorrentes de um estudo preliminar).

Tabela 6 - Comparação do λ_{max} referente à banda de TCML (Ru→NOSO₃) em diferentes nitrosilsulfito complexos, e o $\text{p}K_a$ dos ligantes L *trans*-posicionados ao ligante NOSO₃

Complexo	λ_{\max} , TCML (Ru→NOSO ₃)	Ligante L	pK _a de L
<i>trans</i> -[Ru(isn)(NH ₃) ₄ (N(O)SO ₃)] ⁺	362 nm ^a	isn	3,61 ^c
<i>trans</i> -[Ru(py)(NH ₃) ₄ (N(O)SO ₃)] ⁺	360 nm	py	5,23 ^c
<i>trans</i> -[Ru(4-pic)(NH ₃)(N(O)SO ₃)] ⁺	358 nm ^b	4-pic	6,11 ^c
[Ru(NH ₃) ₅ (N(O)SO ₃)] ⁺	343 nm ^a	NH ₃	9,25 ^d

^aref. ¹⁸. ^bpresente trabalho. ^cref. ⁴³.^dref. ⁵¹. isn = isonicotinamida; py = piridina; 4-pic = 4-picolina.

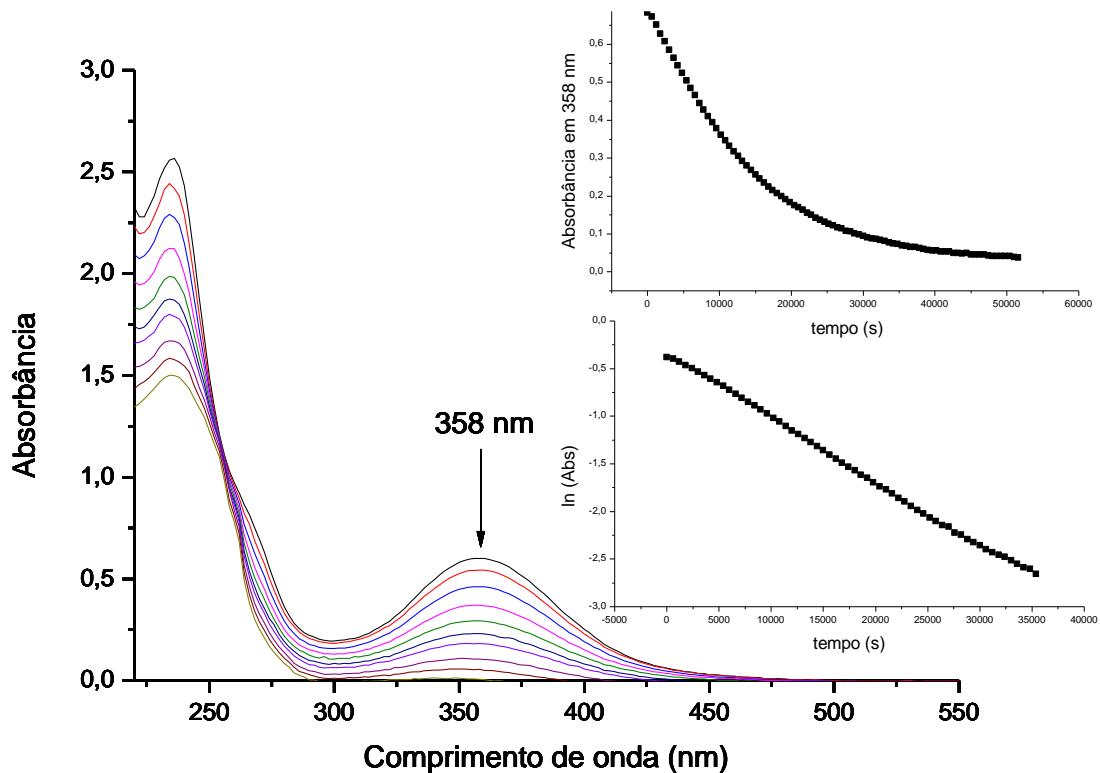
Analizando-se a série apresentada na tabela 6, conclui-se que, conforme acidez π do ligante *trans*-posicionado (L) aumenta, a energia da transição Ru→NOSO₃ diminui. E esse efeito ocorre de modo semelhante ao observado para complexos contendo o ligante NO, conforme discutido anteriormente. Mais estudos são necessários no intuito de decretar melhor a característica dos orbitais envolvidos nessa transição.

4.4 Estabilidade do íon complexo *trans*-[Ru(NH₃)₄(4-pic)N(O)SO₃]⁺ em meio aquoso

4.4.1 Estabilidade térmica do complexo *trans*-[Ru(NH₃)₄(4-pic)N(O)SO₃]⁺

A estabilidade térmica do complexo **RuNOSO₃pic** foi determinada observando-se o decaimento da banda em 358 nm com o tempo. Em solução aquosa, essa banda apresenta decaimento monoexponencial com o tempo de reação. A constante da reação de degradação térmica do íon complexo **RuNOSO₃pic** em tampão fosfato pH 7,4 foi determinada via espectroscopia eletrônica de absorção para diferentes temperaturas.

Figura 12 - Exemplo do espectro eletrônico de absorção registrado em função do tempo (ciclo de 5000 segundos) nos ensaios de estabilidade térmica do íon complexo **RuNOSO₃pic** em tampão fosfato, pH 7,4. Inseridos: Decaimento exponencial da banda em 358 nm e linearização da curva

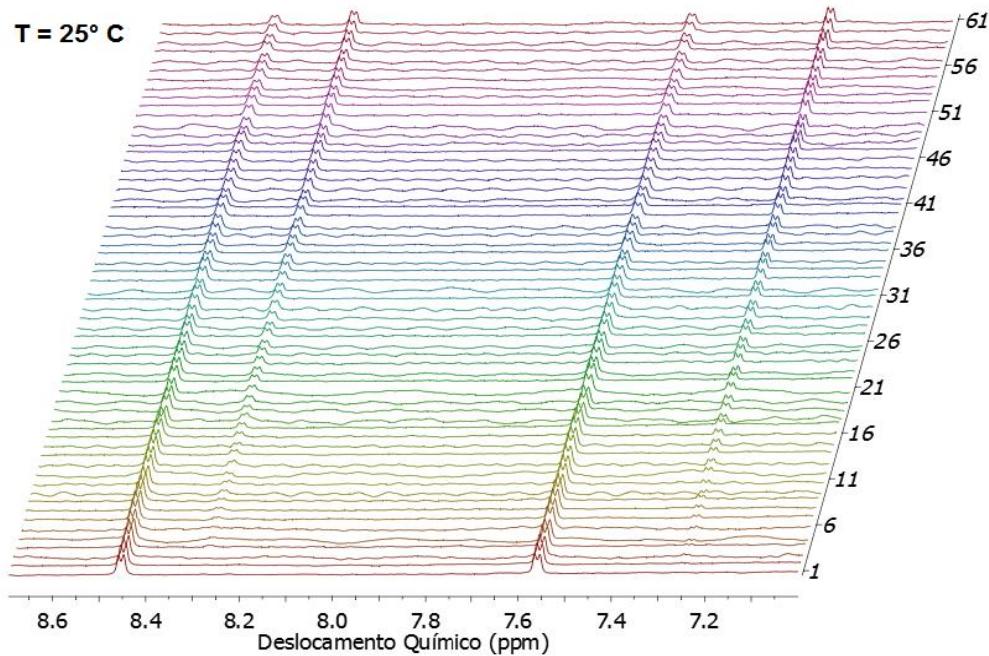


Fonte: Autoria própria.

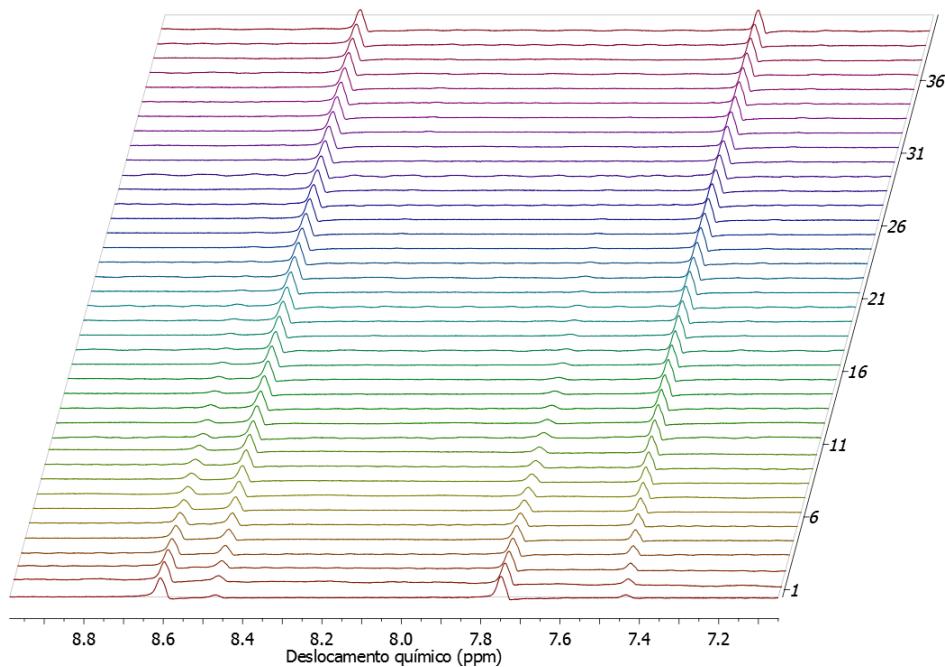
O produto da reação foi identificado por RMN de ^1H . O íon complexo **RuNOSO₃pic** apresenta dois sinais característicos, em $t = 0$ (assim que o complexo foi solubilizado), com $\delta = 8,46/8,45$ e $\delta = 7,56/7,55$ ppm referentes aos hidrogênios orto e meta do ligante 4-picolina coordenado ao íon complexo. Com o tempo, pode-se observar o surgimento de dois novos sinais com $\delta = 8,29/8,28$ e $7,27/7,26$ ppm, referentes aos hidrogênios orto e meta do ligante 4-picolina livre (não coordenado ao centro metálico).

Figura 13 - Espectros de RMN do complexo RuNOSO₃pic registrados para diferentes tempos de reação. (A) $T = 25^\circ\text{C}$ e (B) $T = 45^\circ\text{C}$. Meio: 50% D_2O e 50% tampão fosfato pH 7,4. Cada espectro foi obtido em intervalos de 1h de reação.

(A)

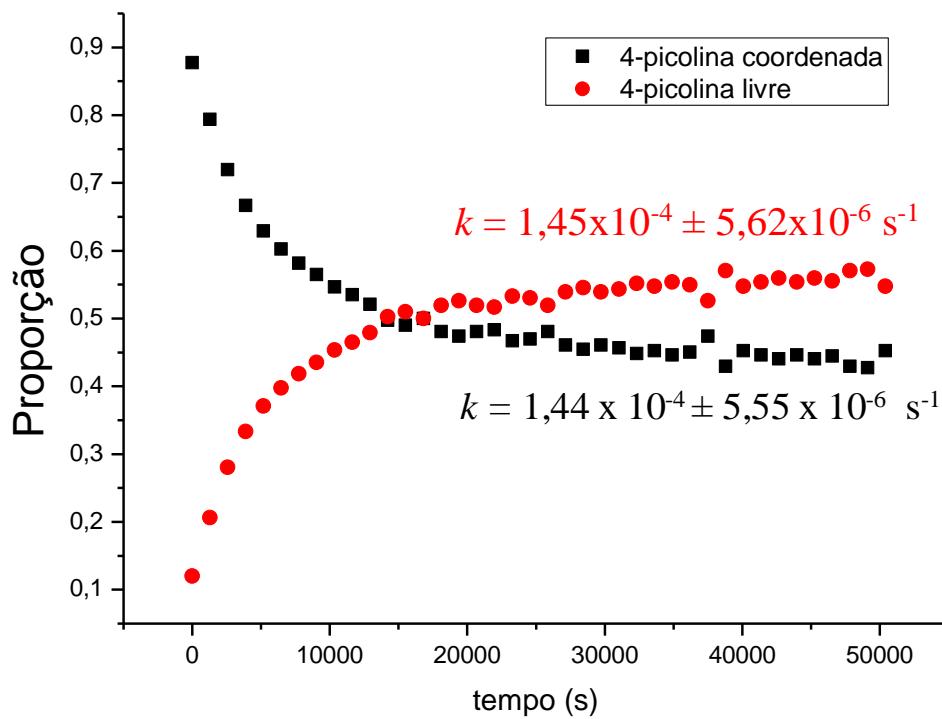


(B) T= 45 °C



Fonte: Autoria própria.

Figura 14 - Decaimento do pico referente ao ligante 4-picolina coordenada e aumento do sinal característico da 4-picolina livre. Meio: 50% D₂O 50% tampão fosfato pH 7,4. T = 45° C



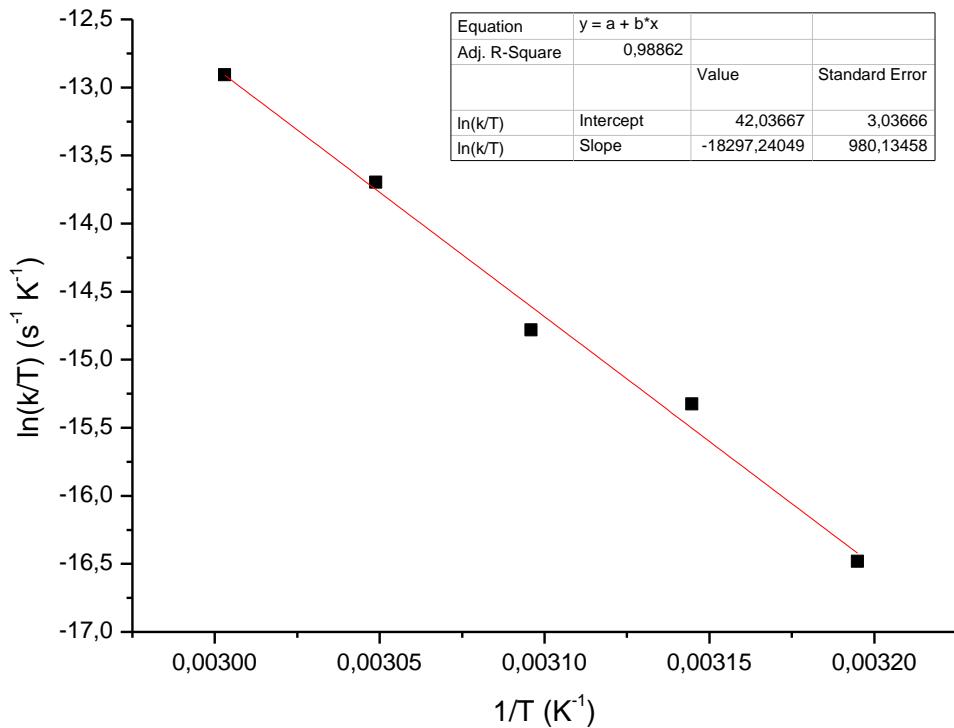
Fonte: Autoria própria. $k = 1,45 \times 10^{-4} \pm 5,62 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$

A constante da reação para a labilização do ligante 4-picolina a $T = 45^\circ \text{ C}$ foi determinada por espectroscopia eletrônica e RMN de ^1H e apresentou valores diferentes. Para a técnica de espectroscopia eletrônica de absorção, a constante de velocidade obtida foi de $k = 6,71 \times 10^{-5} \pm 6,85 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ($t_{1/2} = 172 \text{ min}$) enquanto que pela técnica de RMN de ^1H , a constante determinada foi de $k = 1,44 \times 10^{-4} \pm 5,55 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ($t_{1/2} = 80 \text{ min}$). Apesar da diferença na constante, ao redor de 2 vezes, a figura 14 permite concluir que a constante de saída da 4-picolina é a mesma da constante de formação da 4-picolina livre (não coordenada). Sendo assim, acredita-se que a diferença obtida seja associada à um erro experimental.

O estudo da estabilidade térmica do complexo **RuNOSO₃pic** em outras temperaturas foi realizado acompanhando-se o decaimento do espectro eletrônico de absorção do íon complexo **RuNOSO₃pic** com o tempo de reação.

Com os dados referentes à estabilidade térmica do complexo **RuNOSO₃pic**, foi possível determinar os parâmetros de ativação da reação de labilização da 4-picolina. Os resultados foram organizados na tabela 7, e os valores obtidos para ambos os complexos **RuNOSO₃pic** e **RuNOSO₃isn** são referentes ao mecanismo dissociativo (I_d)⁵².

Figura 15 - Curva referente aos parâmetros de ativação da reação da saída da 4-picolina da esfera de coordenação do complexo **RuNOSO₃pic** em diferentes temperaturas.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 7 - Parâmetros de ativação dos complexos **RuNOSO₃isn** e **RuNOSO₃pic**

Complexo	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger	ΔG^\ddagger	Ea
	(kcal mol ⁻¹)	(cal K ⁻¹ mol ⁻¹)	(kcal mol ⁻¹) (T = 25°C)	(kcal mol ⁻¹) (T = 25°C)
<i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (isn)(N(O)SO ₃)] ⁺	26,5 ± 1,8	9,1 ± 0,9	23,7 ± 1,5	27,1 ± 1,8
<i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (4-pic)(N(O)SO ₃)] ⁺	36,4 ± 1,9	36,3 ± 6,0	25,5 ± 3,7	36,9 ± 1,9

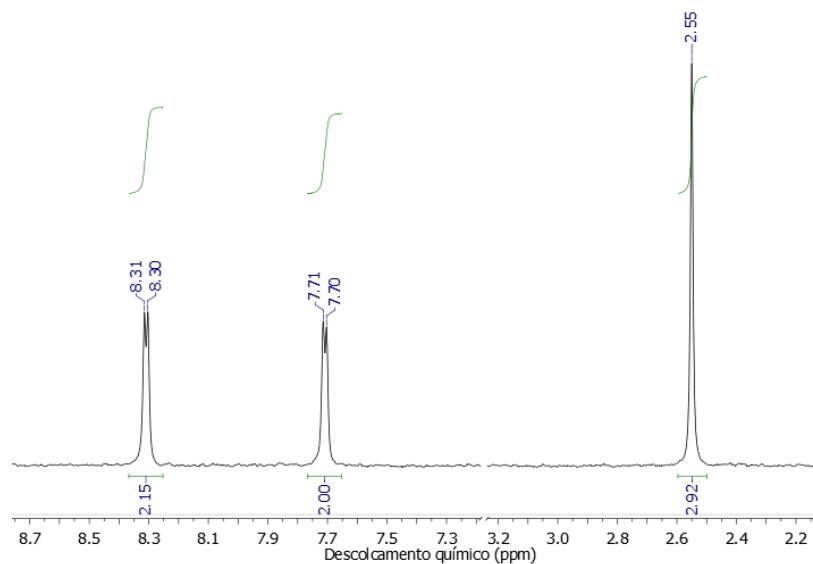
Fonte: Autoria própria.

O íon complexo **RuNOSO₃pic** a 40°C ($t_{1/2} = 530$ min) apresenta $t_{1/2}$ maior que o obtido para o complexo **RuNOSO₃isn** a 25°C ($t_{1/2} = 385$ min), sendo assim, pode-se afirmar que o íon complexo **RuNOSO₃pic** é termicamente mais estável, em solução aquosa, que o complexo **RuNOSO₃isn**. Isso pode ocorrer devido a maior estabilidade da ligação do ligante 4-picolina, se comparado ao isonicotinamida, já que a 4-picolina apresenta uma basicidade sigma maior que a isonicotinamida.

4.4.2 Estabilidade do complexo em meio ácido

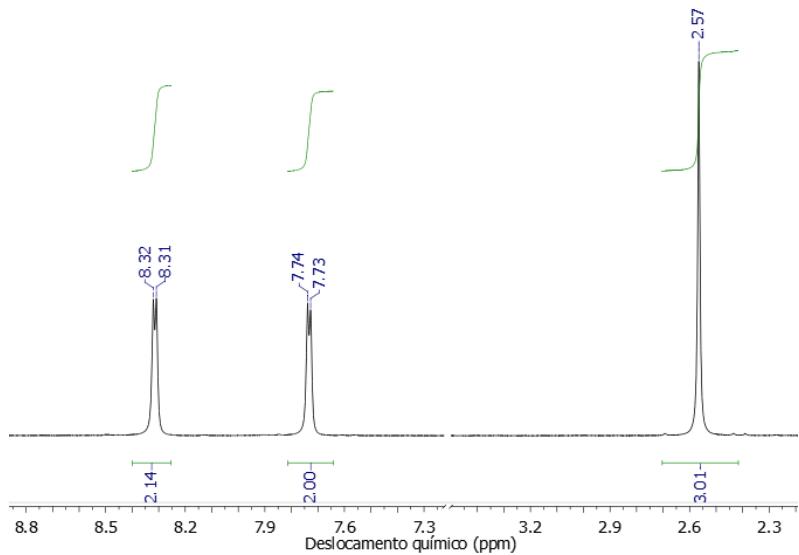
O íon complexo **RuNOSO₃pic** em solução 1,0 M de ácido trifluoroacético (HTFA) reage rapidamente formando o complexo precursor **RuNOpic**. O produto da reação foi determinado por RMN de ¹H, sendo que logo no espectro inicial (*t* = 0) já se observa os sinais da 4-picolina coordenada ao complexo **RuNOpic**.

Figura 16 - Espectro de RMN do complexo RuNOSO₃pic em solução 1,0 M de ácido trifluoroacético (HTFA), gerando o respectivo complexo RuNOpic



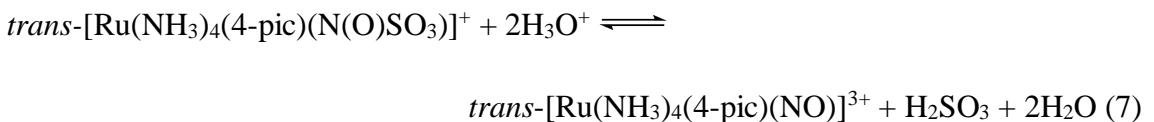
Fonte: Autoria própria.

Figura 17 - Espectro de RMN de ¹H do complexo RuNOpic em meio 50% D₂O e 50% tampão fosfato pH 7,4



Fonte: Autoria própria.

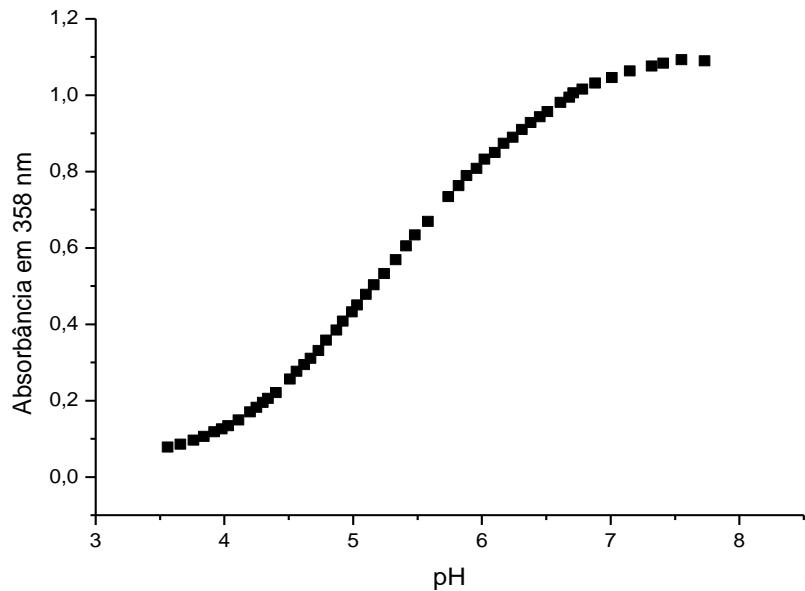
Comportamento similar também foi observado para o complexo **RuNOSO₃isn**. Esse complexo reage rapidamente em meio de HTFA 1,0 M e gera o respectivo nitrosilo complexo **RuNOisn**. A reversibilidade do ataque nucleofílico em nitrosilo complexos em soluções muito ácidas já havia sido reportada para a reação entre esses complexos e íons hidróxido⁴⁸. A quebra da ligação S-N em meio ácido também já havia sido reportada para outros complexos do tipo $[L_5Ru-N(O)SO_3]^n$.^{16,18} Esses resultados sugerem que haja a protonação dos dois átomos de oxigênio do fragmento -SO₃ do ligante N(O)SO₃ em soluções ácidas, e isso levaria ao rompimento da ligação S-N, de acordo com a reação ilustrada na Eq. (7):



4.5 Determinação do valor de pK_a do complexo $\text{trans-[Ru(NH}_3\text{)}_4(4\text{-pic})\text{N(O)SO}_3]^+$

O valor do pK_a do íon complexo **RuNOSO₃pic** foi determinado pela titulação do **RuNOSO₃pic** com ácido trifluoroacético (HTFA). A titulação foi monitorada analisando-se a absorbância em 358 nm (Figura 18).

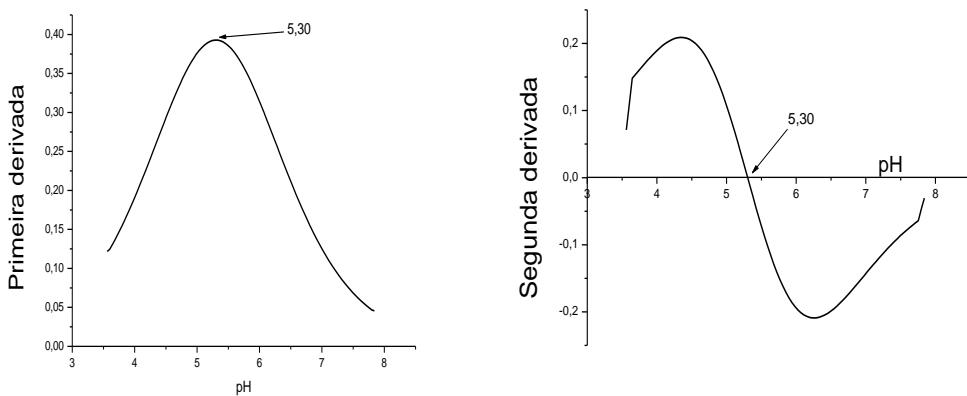
Figura 18 - Curva de titulação do complexo **RuNOSO₃pic** com ácido trifluoroacético (HTFA) ($\mu = 0,1\text{ M}$)



Fonte: Autoria própria.

Em seguida, determinou-se a primeira e a segunda derivada da curva de titulação, a fim de se obter o valor do pK_a do complexo.

Figura 19 - Aplicação da primeira e segunda derivada da curva de titulação ilustrada na figura 18



Fonte: Autoria própria.

O pK_a obtido para o íon complexo **RuNOSO₃pic** refere-se ao equilíbrio

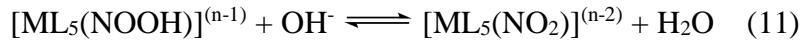


No método utilizando-se a primeira e a segunda derivada, obteve-se o valor de 5,30 para o pK_a do complexo **RuNOSO₃pic**. Esse valor de pK_a encontra-se dentro do intervalo esperado pois o íon sulfito SO_3^{2-} não-coordenado apresenta $pK_a = 7,2$ ³¹, e quando coordenado ao complexo *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_3)]$, apresenta valor de $pK_a = 5,05 \pm 0,1$ ⁴⁶. Para o complexo **RuNOSO₃isn**, o valor de pK_a reportado pelo método de derivadas é de 5,04¹⁸. Não foi possível determinar o pK_a da segunda protonação do íon SO_3^{2-} pois, como discutido anteriormente, a segunda protonação desse ligante ocasiona na quebra da ligação S-N, gerando o complexo precursor **RuNOpic**.

4.6 Reações com íon hidróxido

Estudos anteriores⁴⁸ realizados para a reação entre OH^- e nitrosilo complexos do tipo $[\text{ML}_5(\text{NO})]^n$ sugerem que o produto formado seja o respectivo nitro complexo $[\text{ML}_5(\text{NO}_2)]^{(n-2)}$. O mecanismo sugerido para essa reação está ilustrado nas etapas a seguir, Eqs. (9-11), em que a etapa apresentada na Eq. 10 é a determinante da constante de velocidade.





Estudos anteriores realizados com complexos do tipo *trans*-[Ru(NH₃)₄(L)(NO)]³⁺ (L = pirazina, nicotinamida, isonicotinamida, piridina, 4-picolina ou histidina) indicaram a formação de uma banda de absorção intensa entre 378 nm (para L = 4-picolina) e 400 nm durante a reação desses complexos com OH⁻.⁴⁸ Essa banda de absorção é referente aos respectivos nitro complexos formados, *trans*-[Ru(NH₃)₄(L)(NO₂)]⁺. No presente trabalho, a reação entre o complexo **RuNOSO₃pic** e OH⁻ levou à formação de uma banda em 378 nm, sugerindo a formação do respectivo nitro complexo **RuNOSO₃NO₂** (Figura 20). Resultados similares foram observados para a reação entre OH⁻ e o complexo **RuNOSO₃isn**, em que o complexo *trans*-[Ru(NH₃)₄(isn)(NO₂)]⁺ foi formado¹⁸.

Figura 20 - Formação do complexo *trans*-[Ru(4-pic)(NH₃)₄(NO₂)]⁺ pela reação entre íons hidróxido e o complexo **RuNOpic**

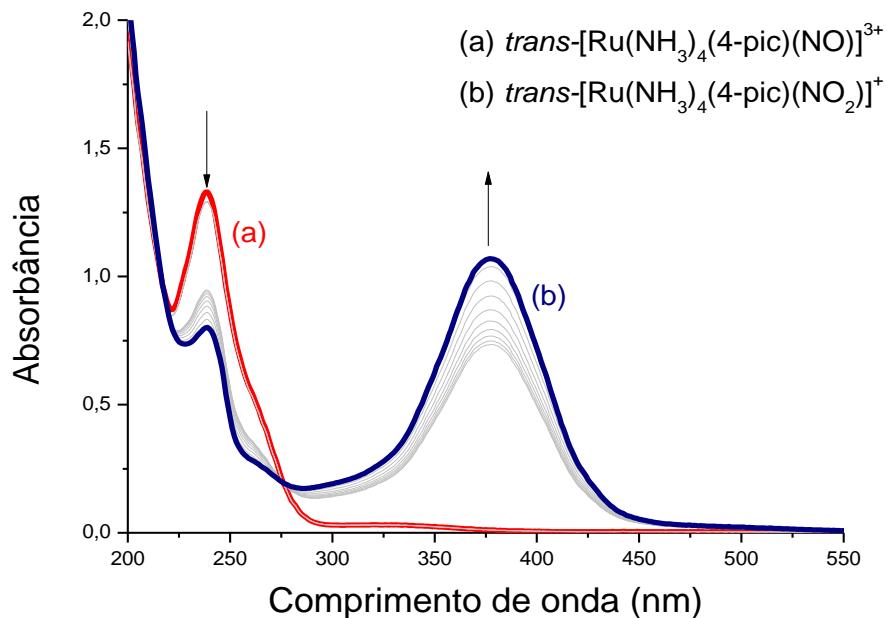
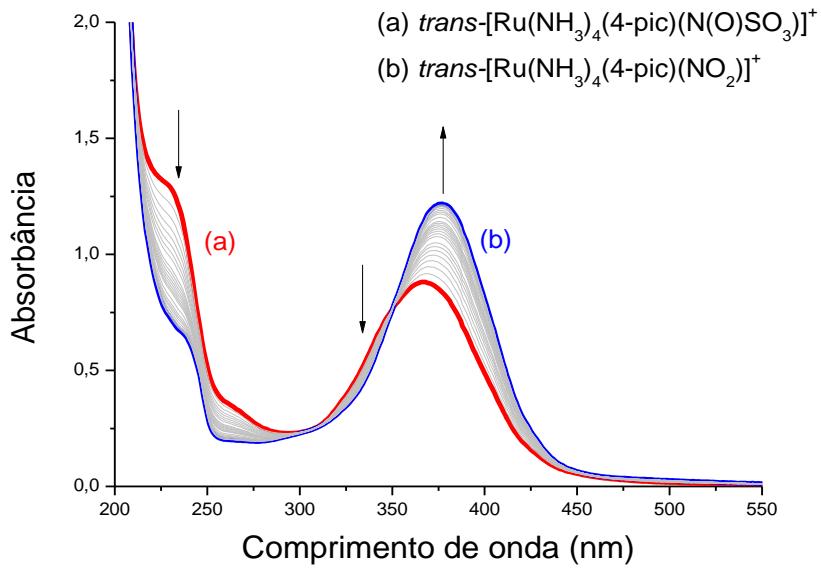


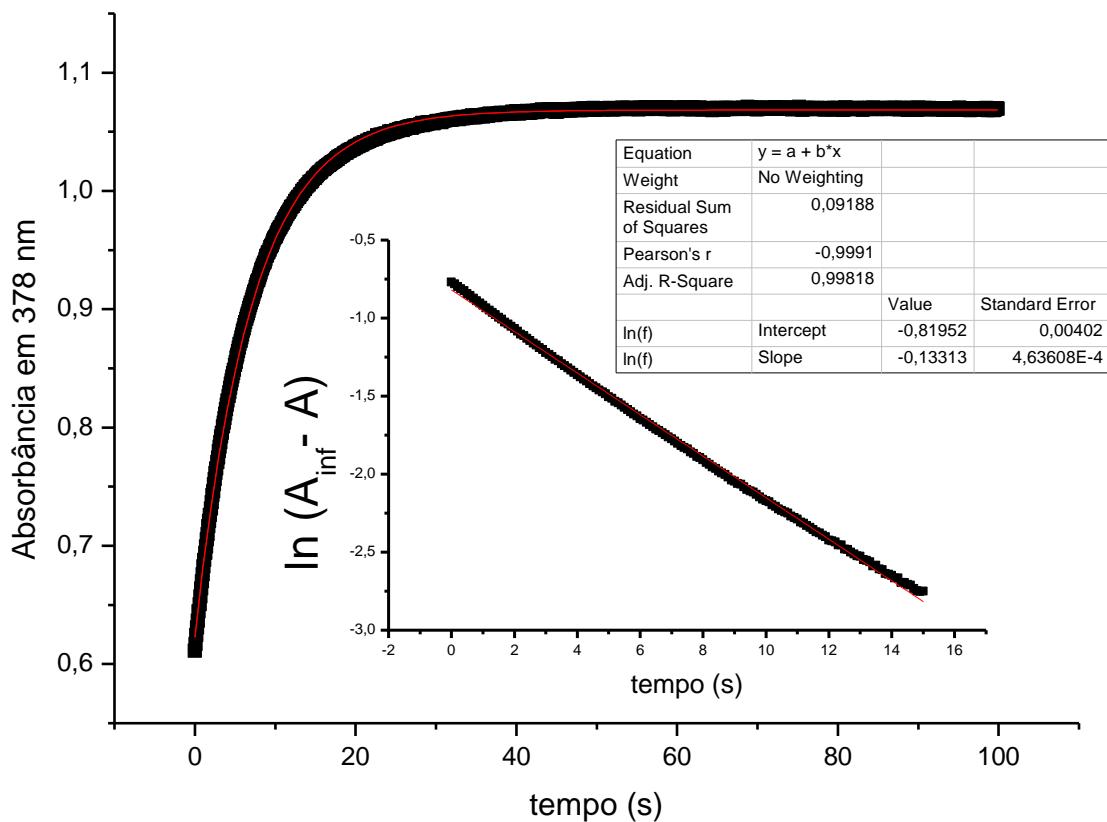
Figura 21 - Formação do complexo *trans*-[Ru(4-pic)(NH₃)₄(NO₂)]⁺ pela reação entre íons hidróxido em o complexo **RuNOSO₃pic**



Fonte: Autoria própria.

O comportamento cinético típico para a reação entre **RuNOSO₃pic** e íons OH⁻ está representado na Figura 22.

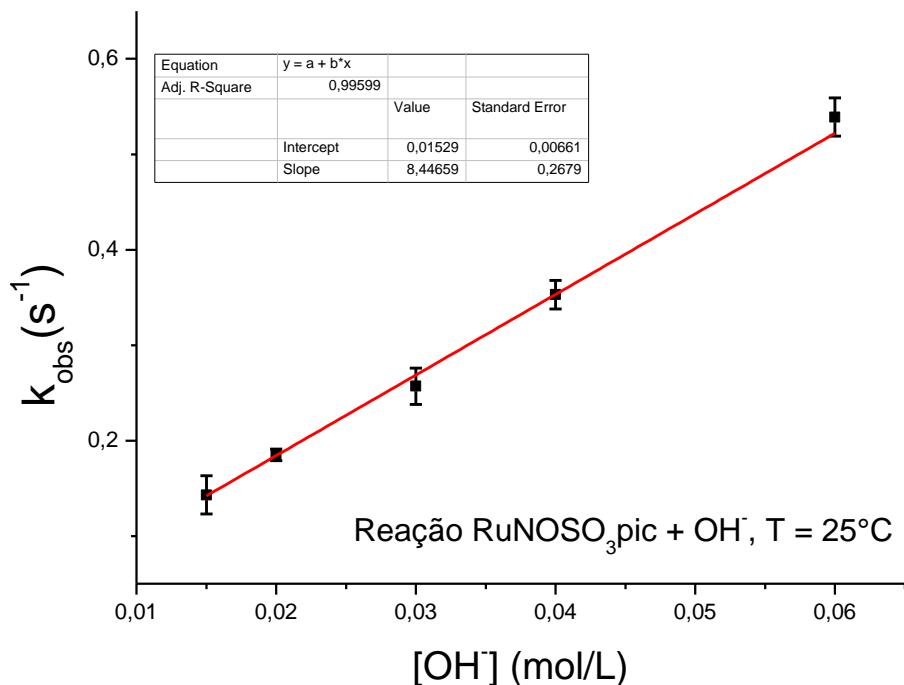
Figura 22 - Curva cinética representativa da reação entre **RuNOSO₃pic** ($1,0 \times 10^{-4}$ M) e OH⁻ ($1,5 \times 10^{-2}$ M), T = 25° C, μ = 1,0 M (NaCl). Gráfico inserido: linearização da curva cinética



Fonte: Autoria própria.

Por meio da relação entre k_{obs} e a concentração de OH^- , foi possível determinar a constante de velocidade para a reação entre o íon complexo **RuNOSO₃pic** e íon OH^- , e esse resultado está ilustrado na figura 23 e contido na tabela 8. Na tabela 8, também são apresentados os resultados de k obtidos para a reação entre OH^- e um complexo de estrutura química muito similar, o complexo **RuNOSO₃isn**, e também os resultados referentes à reação entre OH^- e os complexos precursores **RuNOpic** e **RuNOisn**.

Figura 23 - Relação entre k_{obs} e concentração de OH^- à $T = 25^\circ\text{C}$. Condições experimentais: **RuNOSO₃pic** $C_{\text{Ru}} = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$; $\mu = 1,0 \text{ M}$ (NaCl); $n = 5$ para cada concentração de OH^-



Fonte: Autoria própria.

Tabela 8 - Comparação das constantes de velocidade (k) para a reação entre íons hidróxido (OH^-) e diferentes nitrosilo e nitrosilsulfito complexos de Ru(II)

Complexo	k ($\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) $T = 25^\circ\text{C}$
$\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{isn})(\text{NO})]^{3+}$	$57,6^{\text{a}} / 46,9^{\text{a}}$
$\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{isn})(\text{N}(\text{O})\text{SO}_3)]^+$	$6,16 \pm 0,22^{\text{a}}$
$\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(4\text{-pic})(\text{NO})]^{3+}$	$9,54 \pm 0,06^{\text{b}}$
$\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(4\text{-pic})(\text{N}(\text{O})\text{SO}_3)]^+$	$8,45 \pm 0,27$

^aref. ¹⁸. ^bref. ⁴⁸

Comparando-se os valores de k para as reações entre OH^- e os nitrosilo complexos **RuNOpic** e **RuNOisn**, observa-se que a constante para o **RuNOisn** é aproximadamente cinco vezes maior do que a constante reportada para o complexo **RuNOpic**⁴⁸(tabela 8). Isso ocorre, pois o maior caráter positivo no átomo de N do ligante NO no complexo **RuNOisn** favorece o ataque nucleofílico do íon OH^- .⁴⁸ Entretanto, ao comparar-se os valores de k para os complexos **RuNOSO₃pic** e **RuNOSO₃isn**, observa-se pouca diferença entre as duas constantes. Isso sugere que existe um menor efeito dos ligantes N-heterocíclicos (trans-posicionados ao NOSO_3) no caráter eletrofílico do átomo de N do ligante NOSO_3 em comparação aos respectivos complexos contendo o ligante NO.

Esse comportamento provavelmente ocorre devido à diferença no ângulo da ligação M-N-O, que é próximo do linear (180°) nos complexos $[\text{L}_5\text{Ru-NO}]^n$,⁴ e que em complexos do tipo $[\text{ML}_5(\text{N(O)SO}_3)]^{n+}$ é de aproximadamente 124° ,¹⁸ sendo similar ao ângulo de ligação de complexos do tipo $[\text{L}_5\text{RuNO}_2]^n$.⁴⁸ Quando a ligação Ru-N-O é linear, a sobreposição dos orbitais $d_{\pi}-\pi^*\text{NO}$ é mais efetiva em comparação com a ligação nos complexos Ru-NOSO₃. Consequentemente, é provável que o efeito que o ligante *trans*-posicionado exerce nessa interação seja maior no caso dos nitrosilo complexos ($[\text{L}_5\text{Ru-NO}]^n$) em comparação aos respectivos nitrosilsulfato complexos ($[\text{ML}_5(\text{N(O)SO}_3)]^{n+}$).

Portanto, no caso dos complexos $[\text{ML}_5(\text{N(O)SO}_3)]^{n+}$, em que a ligação Ru-N-O torna-se $<< 180^\circ$ (aproximadamente 124°), tanto a sobreposição dos orbitais $d_{\pi}-\pi^*\text{N}$ diminui, quanto o efeito que o ligante *trans*-posicionado exerce nessa interação, em comparação aos respectivos nitrosilo complexos $[\text{L}_5\text{Ru-NO}]^n$. Isso pode explicar o motivo pelo qual observa-se uma menor diferença no valor da constante de velocidade k para a reação entre OH^- e os complexos **RuNOSO₃isn** e **RuNOSO₃pic**.

Apesar do que foi discutido nos parágrafos anteriores, mais estudos serão necessários para a reação entre OH^- e novos complexos *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{L})(\text{N(O)SO}_3)]^n$ com diferentes ligantes L para que se alcance uma melhor compreensão da influência do ligante L *trans*-posicionado ao ligante NOSO_3 na reatividade desses complexos frente ao íon OH^- .

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

O presente estudo teve o intuito de ampliar o entendimento do ligante NOSO_3 , que até o momento foi muito pouco estudado, e auxiliar na compreensão dos efeitos que o ligante *trans*-posicionado a esse ligante causa em sua estabilidade térmica e fotoquímica. Em estudos realizados com o complexo *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(4\text{-pic})(\text{N(O)SO}_3)]^+$, verificou-se que o ligante 4-

picolina não apresentou diferença significativa na reatividade do ligante NOSO_3 frente às reações com íons hidróxido, quando comparado ao respectivo complexo contendo o ligante isonicotinamida, *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{Isn})(\text{N}(\text{O})\text{SO}_3)]^+$ (Isn = isonicotinamida), utilizado em um estudo anterior. No entanto, o ligante 4-picolina permitiu que o nitrosilsulfito complexo fosse muito mais estável à degradação térmica com relação ao complexo contendo o ligante isonicotinamida. Ambos os complexos, *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(4\text{-pic})(\text{N}(\text{O})\text{SO}_3)]^+$ e *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{Isn})(\text{N}(\text{O})\text{SO}_3)]^+$, apresentaram reatividade similar em meio ácido, dando origem aos respectivos nitrosilo complexos *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{L})(\text{NO})]^{3+}$ (L = Isn ou 4-pic).

Com base no exposto, este trabalho pode ser complementado por meio da realização de estudos fotoquímicos, e também pela síntese e estudo de reatividade com novos ligantes L em complexos do tipo *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{L})\text{N}(\text{O})\text{SO}_3]^+$. Esses estudos auxiliariam no entendimento da reatividade do ligante NOSO_3 , que apresenta potencial de formar produtos de interesse, tais como óxido nítrico e radical sulfito.

6 REFERÊNCIAS

1. BOTTONLEY, F. Electrophilic behavior of coordinated nitric-oxide. **Accounts of Chemical Research**, v. 11, n. 4, p. 158-163, 1978.
2. PLAYFAIR, L. **Annalen der Chemie und Pharmacie**, v. 373-373, n. p. 317-340, 1849.
3. SOUZA, M. L.; ROVEDA JR, A. C.; PEREIRA, J. C. M.; FRANCO, D. W. New perspectives on the reactions of metal nitrosyls with thiolates as nucleophiles. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 306, n. p. 615-627, 2016.
4. RICHTER-ADDO, G. B.; LEGZDINS, P. **Metal nitrosyls**. New York: Oxford University Press, 1992. 369 p.
5. FOGG, A. G.; NORBURY, A. H.; MOSER, W. The boedeker reaction - IV: Caesium sulphitonitroprusside. **Journal of Nuclear Chemistry**, v. 28, n. p. 2753-2755, 1966.
6. MOSER, W.; CHALMERS, R. A.; FOGG, A. G. The boedeker reaction - I. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 27, n. p. 831-840, 1965.
7. PERISSINOTTI, L. L.; ESTRIN, D. A.; LEITUS, G.; DOCTOROVICH, F. A surprisingly stable s-nitrosothiol complex. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 8, p. 2512-2513, 2006.
8. PERISSINOTTI, L. L.; LEITUS, G.; SHIMON, L.; ESTRIN, D.; DOCTOROVICH, F. A unique family of stable and water-soluble s-nitrosothiol complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 47, n. 11, p. 4723-4733, 2008.
9. FILIPOVIC, M. R.; IVANOVIC-BURMAZOVIC, I. The kinetics and character of the intermediates formed in the reaction between sodium nitroprusside and hydrogen sulfide need further clarification. **Chemistry-a European Journal**, v. 18, n. 42, p. 13538-13540, 2012.

10. PEREIRA, J. C. M.; SOUZA, M. L.; FRANCO, D. W. Nitric oxide and nitroxyl products from the reaction of l-cysteine with *trans*-[RuNO(NH₃)₄p(oet)₃](PF₆)₃. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2015, n. 6, p. 1005-1011, 2015.

11. QUIROGA, S. L.; ALMARAZ, A. E.; AMOREBIETA, V. T.; PERISSINOTTI, L. L.; OLABE, J. A. Addition and redox reactivity of hydrogen sulfides (H₂S/HS⁻) with nitroprusside: New chemistry of nitrososulfide ligands. **Chemistry-a European Journal**, v. 17, n. 15, p. 4145-4156, 2011.

12. RONCAROLI, F.; OLABE, J. A. The reactions of nitrosyl complexes with cysteine. **Inorganic Chemistry**, v. 44, n. 13, p. 4719-4727, 2005.

13. SZACILOWSKI, K.; STASICKA, Z. Reaction of sodium pentacyanonitrosylferrate(2-) with aliphatic thiolates. Synthesis and properties of the [Fe(CN)₅N(O)SR]³⁻ products. **New Journal of Chemistry**, v. 21, n. p. 893-902, 1997.

14. SZACILOWSKI, K.; WANAT, A.; BARBIERI, A.; WASIELEWSKA, E.; WITKO, M.; STOCHEL, G.; STASICKA, Z. Reactions of the [Fe(CN)₅NO]²⁻ complex with biologically relevant thiols. **New Journal of Chemistry**, v. 26, n. 10, p. 1495-1502, 2002.

15. BOEDEKER, C. **Liebigs Annalen der Chemie**, v. 117, n. p. 193-195, 1861.

16. BOTTOMLEY, F.; BROOKS, W. V. F.; PAEZ, D. E.; WHITE, P. S.; MUKAIDA, M. Electrophilic behavior of nitrosyls - the boedeker reaction, the reactions of sulfite with nitrosyls, and the crystal and molecular-structure of cis-bis(2,2'-bipyridine)chloro(nitrosylsulphito)ruthenium. **Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions**, v. n. 11, p. 2465-2472, 1983.

17. TAKAHAMA, U.; HIROTA, S. Effects of the food additive sulfite on nitrite-dependent nitric oxide production under conditions simulating the mixture of saliva and gastric juice. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 4, p. 1102-1112, 2012.

18. ROVEDA JR, A. C. (2016), Reatividade química de um novo nitrosilsulfito complexo *trans*-[Ru(NH₃)₄(*isn*)(N(O)SO₃)]PF₆, e desenvolvimento de filmes de amido doadores de óxido nítrico. Dissertação, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

19. FUKUTO, J. M.; CARRINGTON, S. J.; TANTILLO, D. J.; HARRISON, J. G.; IGNARRO, L. J.; FREEMAN, B. A.; CHEN, A.; WINK, D. A. Small molecule signaling agents: The integrated chemistry and biochemistry of nitrogen oxides, oxides of carbon, dioxygen, hydrogen sulfide, and their derived species. **Chemical Research in Toxicology**, v. 25, n. 4, p. 769-793, 2012.

20. IGNARRO, L. J. **Nitric oxide: Biology and pathobiology**. San Diego: Academic Press 2000. p.

21. TOLEDO, J. C.; AUGUSTO, O. Connecting the chemical and biological properties of nitric oxide. **Chemical Research in Toxicology**, v. 25, n. 5, p. 975-989, 2012.

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

23. RANGUELOVA, K.; CHATTERJEE, S.; EHRENSHAFT, M.; RAMIREZ, D. C.; SUMMERS, F. A.; KADIISKA, M. B.; MASON, R. P. Protein radical formation resulting from eosinophil peroxidase-catalyzed oxidation of sulfite. **Journal of Biological Chemistry**, v. 285, n. 31, p. 24195-24205, 2010.

24. RANGUELOVA, K.; MASON, R. P. New insights into the detection of sulfur trioxide anion radical by spin trapping: Radical trapping versus nucleophilic addition. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 47, n. 2, p. 128-134, 2009.

25. RANGUELOVA, K.; RICE, A. B.; KHAJO, A.; TRIQUIGNEAUX, M.; GARANTZIOTIS, S.; MAGLIOZZO, R. S.; MASON, R. P. Formation of reactive sulfite-

derived free radicals by the activation of human neutrophils: An esr study. **Free Radic Biol Med**, v. 52, n. 8, p. 1264-1271, 2012.

26. RANGUELOVA, K.; RICE, A. B.; LARDINOIS, O. M.; TRIQUIGNEAUX, M.; STEINCKWICH, N.; DETERDING, L. J.; GARANTZIOTIS, S.; MASON, R. P. Sulfite-mediated oxidation of myeloperoxidase to a free radical: Immuno-spin trapping detection in human neutrophils. **Free Radic Biol Med**, v. 60, n. p. 98-106, 2013.
27. VELAYUTHAM, M.; HEMANN, C. F.; CARDOUNEL, A. J.; ZWEIER, J. L. Sulfite oxidase activity of cytochrome c: Role of hydrogen peroxide. **Biochem Biophys Rep**, v. 5, n. p. 96-104, 2016.
28. ZHENG, Y.; ZHOU, Q. X.; LEI, W. H.; HOU, Y. J.; LI, K.; CHEN, Y. J.; ZHANG, B. W.; WANG, X. S. DNA photocleavage in anaerobic conditions by a Ru(II) complex: A new mechanism. **Chemical Communications**, v. 51, n. 2, p. 428-430, 2015.
29. ZHENG, Y.; ZHOU, Q. X.; ZHANG, Y. Y.; LI, C.; HOU, Y. J.; WANG, X. S. Substituent effect and wavelength dependence of the photoinduced ru-o homolysis in the $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{py}-\text{SO}_3)]^+$ -type complexes. **Dalton Transactions**, v. 45, n. 7, p. 2897-2905, 2016.
30. HAYON, E.; TREININ, A.; WILF, J. Electronic spectra, photochemistry, and autoxidation mechanism of sulfite-bisulfite-pyrosulfite systems - SO^{2-} , SO^{3-} , SO^{4-} , and SO^{5-} radicals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 94, n. 1, p. 47-57, 1972.
31. NETA, P.; HUIE, R. E. Free-radical chemistry of sulfite. **Environmental Health Perspectives**, v. 64, n. p. 209-217, 1985.
32. NETA, P.; HUIE, R. E.; ROSS, A. B. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous-solution. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 17, n. 3, p. 1027-1284, 1988.
33. LIN, Y. T.; LIANG, C. J.; CHEN, J. H. Feasibility study of ultraviolet activated persulfate oxidation of phenol. **Chemosphere**, v. 82, n. 8, p. 1168-1172, 2011.

34. LUTZE, H. V.; BIRCHER, S.; RAPP, I.; KERLIN, N.; BAKKOUR, R.; GEISLER, M.; VON SONNTAG, C.; SCHMIDT, T. C. Degradation of chlorotriazine pesticides by sulfate radicals and the influence of organic matter. **Environmental Science & Technology**, v. 49, n. 3, p. 1673-1680, 2015.

35. ZHANG, B. T.; ZHANG, Y.; TENG, Y. H.; FAN, M. H. Sulfate radical and its application in decontamination technologies. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 16, p. 1756-1800, 2015.

36. BAI, C. B.; WANG, N. X.; LAN, X. W.; WANG, Y. J.; XING, Y. L.; WEN, J. L.; GAO, X. W.; ZHANG, W. An unexpected controlled new oxidant: SO_4^- . **Scientific Reports**, v. 6, n. p. 2016.

37. GUO, Y. F.; MAHMOOD, S.; XU, B. H.; YAO, X. Q.; HE, H. Y.; ZHANG, S. J. Oxidation of aromatic aldehydes to esters: A sulfate radical redox system. **Journal of Organic Chemistry**, v. 82, n. 3, p. 1591-1599, 2017.

38. BORGES, S. S.; DAVANZO, C. U.; CASTELLANO, E. E.; Z-SCHPECTOR, J.; SILVA, S. C.; FRANCO, D. W. Ruthenium nitrosyl complexes with n-heterocyclic ligands. **Inorganic Chemistry**, v. 37, n. 11, p. 2670-2677, 1998.

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

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

41. LIMANETO, B. S.; NASCIMENTO, J. C.; FRANCO, D. W. Trans effect and trans influence in ruthenium(II) tetraammines: Imidazole as a probe ligand. **Polyhedron**, v. 15, n. 12, p. 1965-1970, 1996.
42. SIMIC, M.; EBERT, R. Pulse radiolysis of aqueous solutions of carboxy, carbamido and pyridil derivatives of pyridine. **Int. J. Radiat. Phys. Chem.**, v. 1971, n. p. 259-272, 1971.
43. JAFFE, H. H.; DOAK, G. O. The basicities of substituted pyridines and their 1-oxides. **Journal of the American Chemical Society**, v. 77, n. 17, p. 4441-4444, 1955.
44. ALLEN, A. D.; BOTTOMLE.F; HARRIS, R. O.; REINSALU, V. P.; SENOFF, C. V. Ruthenium complexes containing molecular nitrogen. **Journal of the American Chemical Society**, v. 89, n. 22, p. 5595-5599, 1967.
45. VOGT, L. H.; KATZ, J. L.; WIBERLEY, S. E. Crystal and molecular structure of ruthenium-sulfur dioxide coordination compounds . I. Chlorotetraammine(sulfur dioxide)ruthenium(II)chloride. **Inorganic Chemistry**, v. 4, n. 8, p. 1157-1163, 1965.
46. ISIED, S.; TAUBE, H. Effects of SO_2 , HSO_3^- , and SO_3^{2-} as auxiliary ligands on reactivity of ammineruthenium(ii)-ligand bonds. **Inorganic Chemistry**, v. 13, n. 7, p. 1545-1551, 1974.
47. SILVA, H. A. D.; MCGARVEY, B. R.; SANTOS, R. H. D.; BERTOTTI, M.; MORI, V.; FRANCO, D. W. Sulfate as a ligand in ruthenium(II) and (III) ammines. **Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie**, v. 79, n. 5, p. 679-687, 2001.
48. RONCAROLI, F.; RUGGIERO, M. E.; FRANCO, D. W.; ESTIU, G. L.; OLABE, J. A. Kinetic, mechanistic, and dft study of the electrophilic reactions of nitrosyl complexes with hydroxide. **Inorganic Chemistry**, v. 41, n. 22, p. 5760-5769, 2002.
49. ALBERT, A.; SERJEANT, E. P. **The determination of ionization constants**. New York: Chapman and Hall, 1984. p.

50. MINGOS, D. M. P. **Nitrosyl complexes in inorganic chemistry, biochemistry and medicine i.** Heidelberg, New York, Dordrecht, London: Springer, 2014. 232 p.
51. SILVA, A. D. S. (2001), Aspectos da química de íons sulfato e do óxido nítrico como ligantes em aminas de rutênio. Dissertação, Instituto de Química, USP - São Carlos, São Carlos.
52. HELM, L.; MERBACH, A. E. Inorganic and bioinorganic solvent exchange mechanisms. **Chemical Reviews**, v. 105, n. 6, p. 1923-1959, 2005.

ANEXO A - Superfície de contorno dos orbitais número 92 e 95 (H-2 e LUMO, respectivamente) do complexo *trans*[Ru(NH₃)₄(4-pic)(N(O)SO₃)](PF₆) na visão frontal, lateral e superior do complexo.

