

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE NOVO COMPLEXO DE RU(II) DE LIGANTES BASEADO EM NÚCLEOS PIRAZOLÍNICOS SUBSTITUÍDOS

Rita C.F. Almeida¹; João P. C. Nascimento ¹; Gleison A. Casagrande ¹

*1 - Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS)
rita.c@ufms.br*

Palavras-Chave: Complexos Metálicos, Pirazolinas, Ru(II).

Introdução

O estudo de complexos metálicos têm se intensificado nos últimos tempos devido ao fato de estarem presentes em vários processos naturais, além de apresentarem uma grande gama de aplicações, como na química dos materiais e medicinal. Esse tipo de composto baseia-se em um átomo central metálico rodeado de ligantes, que podem ser formados por íons ou moléculas de existência independentes, os quais podem ser classificados como orgânicos ou inorgânicos. A estrutura geral desses compostos está representada na figura 1.¹

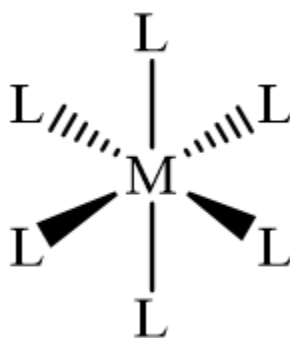


Figura 1: Complexo metálico com geometria octaédrica. “M” representa o metal e “L” representa os ligantes.

Com o desenvolvimento da química de complexos metálicos a busca por compostos que possam ser utilizados como ligantes cresceu exponencialmente, tornando a química atrelada aos compostos heterocíclicos é imprescindível na busca por novos agentes terapêuticos, visto que, a partir da abundância de possibilidades, pode-se desenvolver ligantes que elevem a potência, mas ao mesmo tempo desenvolvam uma toxicidade menor, fato que torna a pesquisa válida.

A ciência voltada aos centros heterocíclicos corresponde por grande parte dos compostos orgânicos, sendo uma área de estudo quase inesgotável de novos produtos, devido a inúmeras possibilidades de combinações de carbono, hidrogênio e heteroátomos que podem resultar em estruturas e propriedades distintas a serem estudadas, Figura 2.^{2,3}

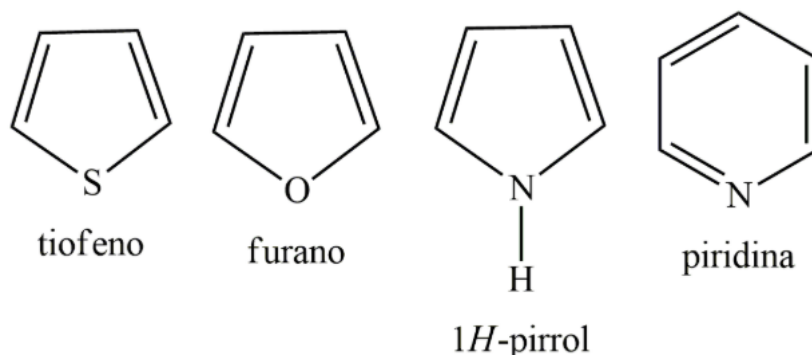


Figura 2 : Principais centros heterocíclicos.

Dentre as possibilidades dos compostos heterocíclicos, destaca-se as propriedades atribuídas a família dos azóis, que é constituída de anéis de cinco membros substituídos com átomos de nitrogênio em diferentes posições, Figura 3. Em meio das possibilidades, destaca-se os centros pirazol e triazol, heterocíclicos de cinco membros contendo 2 (vermelho) e 3 (azul) átomos de nitrogênio, respectivamente, centros esses que apresentam uma ampla gama biológica, além da versatilidade de serem utilizadas como fonte de ligantes, uma vez que, apresentam uma relação intrínseca de base fronteira/mole de Lewis, reagindo com metais como Cu^{2+} e Co^{2+} , além da prata, mercúrio, ouro e cádmio, que são atribuídos como ácidos fronteira/mole de Lewis.^{1,4}

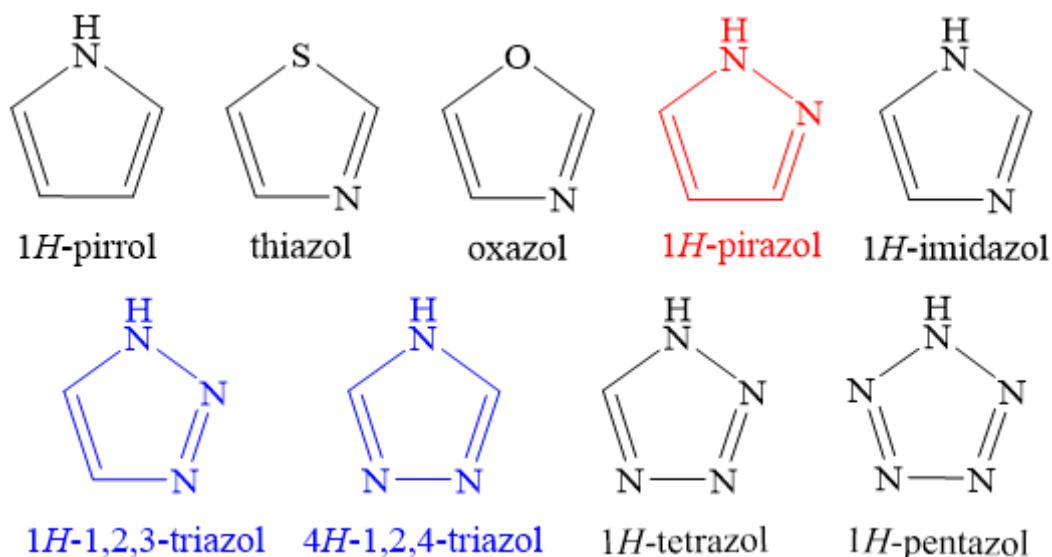


Figura 3 : Principais centros heterocíclicos de cinco membros, conhecidos como azóis.

Pirazóis possuem estrutura rica em elétrons devido a presença dos átomos de nitrogênio, o que permite desenvolver um importante papel biológico. Essa estrutura pode ser encontrada naturalmente em pigmentos, alcaloides, vitaminas e na constituição da célula



vegetal e animal. Os pirazóis são estudados na química sintética por suscitarem cada vez mais a atenção por suas propriedades biológicas, estruturais, catalíticas e luminescentes.

A funcionalidade de grupamento heterocíclico permitiu o avanço na área medicinal, onde vários fármacos são comercializados atualmente. Dessa forma, a síntese de compostos pirazolínicos N-tiocarbamoil recebeu considerável atenção nos últimos anos devido a esses compostos serem considerados ligantes promissores para a química de coordenação, uma vez que, as substituições nas posições 1, 3 e 5 do anel conferirem uma versatilidade quanto aos seus modos de coordenação, podendo assim interagir de diferentes maneiras com metais de transição, figura 4.⁵⁻⁷

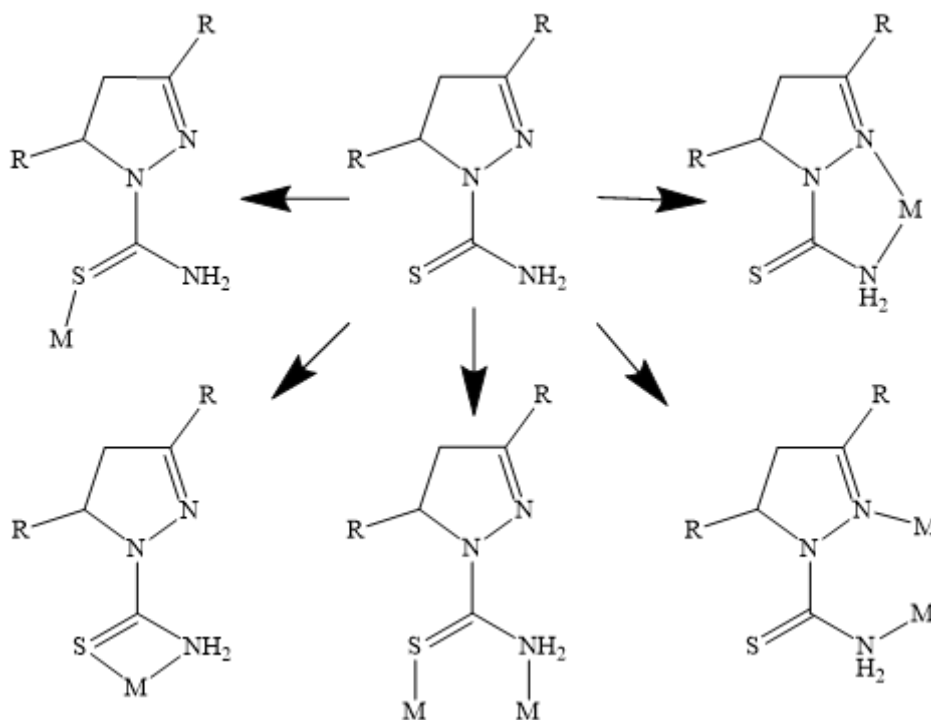
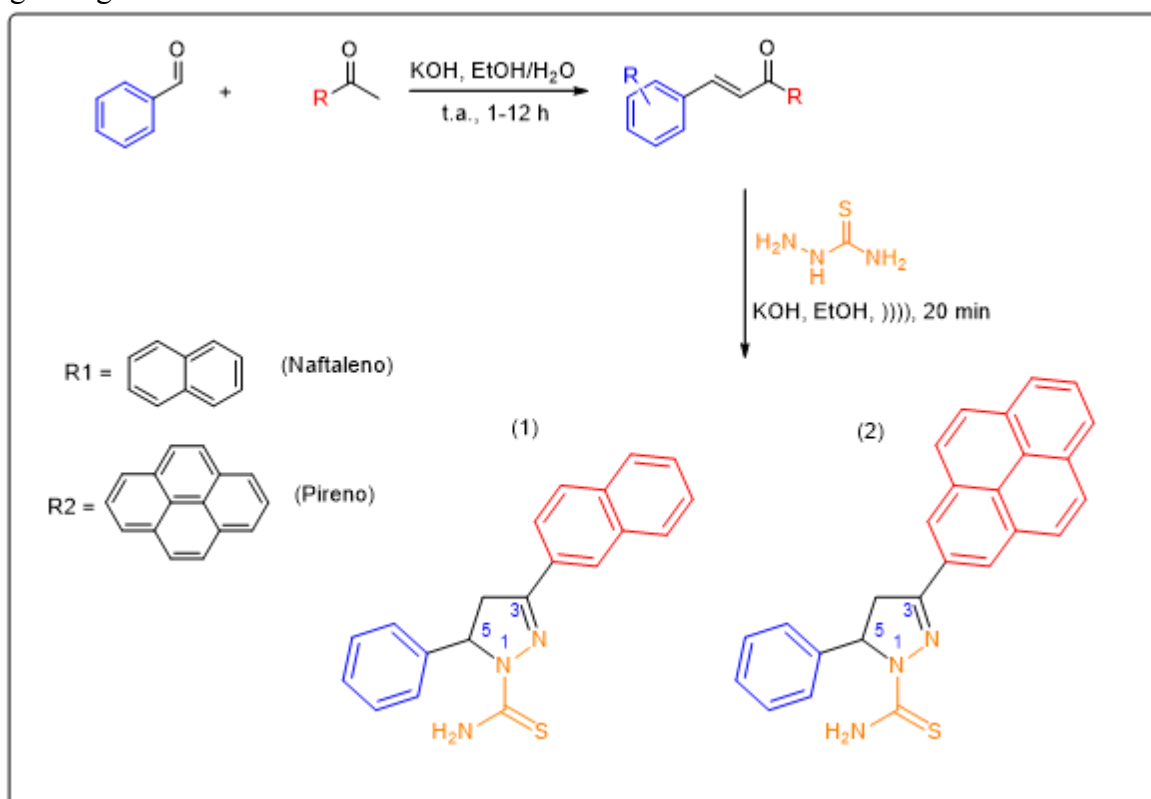


Figura 4: Modos de coordenação das Pirazolinas N1- tiocarbamoil. “M” representa o átomo metálico.

O amplo apelo científico envolvendo a investigação de novas moléculas e complexos contendo núcleos heterocíclicos nitrogenados, é justificada pela grande gama de aplicações que estas moléculas apresentam, e isto nos motiva de forma positiva na execução deste projeto

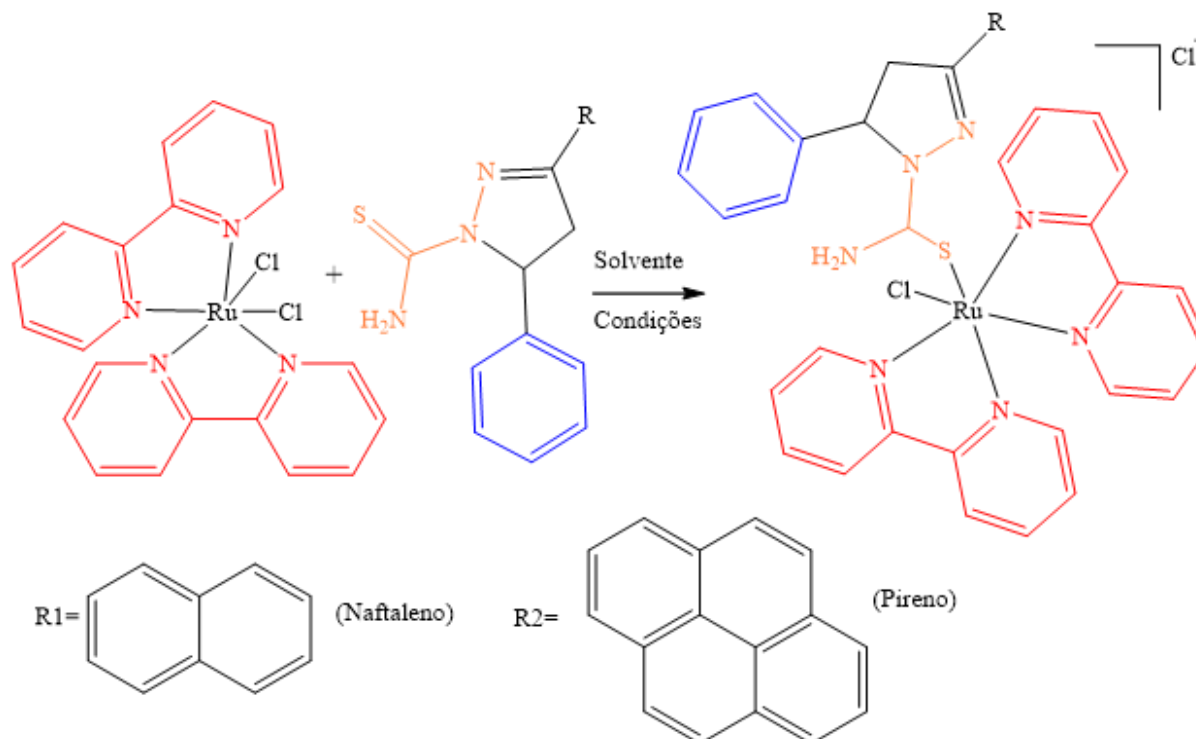
Material e Métodos

Os ligantes derivados de núcleos pirazolínicos 1,3,5-substituídos serão preparados por reações de condensação aldólica de cetonas com aldeídos selecionados estrategicamente, obtendo-se cetonas α,β -insaturadas, seguido de reações de ciclização com tiosemicarbazidas promovidas por ultrassom conforme descrito na literatura por integrante de nosso grupo de pesquisa⁷. O esquema reacional 1 reúne as principais reações e métodos aplicados na síntese de alguns ligantes de interesse



Esquema Reacional 1: Esquema representando a síntese da ampla gama de ligantes que serão testados nas reações de complexação frente a metais de transição de interesse.

A síntese dos complexos envolvendo os metais de transição de interesse com o ligante triazol, abordará quase na sua totalidade as reações dos ligantes com sais de metais de transição de interesse em meio a solventes selecionados estrategicamente. O esquema reacional 7 resume a metodologia para preparação dos compostos de interesse.



Esquema Reacional 2 : Metodologia para síntese dos complexos de interesse.

Resultados e Discussão (Máximo 8.000 caracteres)

Os resultados esperados incluem a obtenção de novos complexos de Ru(II) com ligantes pirazolínicos, partindo do precursor $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$. A difratometria de raios X em monocristais fornecerá informações sobre a geometria dos complexos, permitindo identificar os modos de coordenação dos ligantes pirazolínicos. Espera-se observar geometrias octaédricas típicas, com substituição parcial ou total dos ligantes DMSO.

Do ponto de vista espectroscópico, os complexos devem apresentar bandas características no UV-Vis, relacionadas às transições eletrônicas d-d e às transferências de carga metal-ligante. A fluorescência poderá revelar propriedades luminescentes, úteis para aplicações em materiais avançados. A análise vibracional (IV) permitirá identificar os grupos funcionais envolvidos na coordenação, confirmando a substituição dos ligantes DMSO pelos pirazolínicos.

A discussão dos resultados envolverá a correlação entre estrutura e propriedades espectroscópicas. Será avaliado se modificações nos ligantes influenciam a intensidade das bandas de absorção ou emissão, permitindo identificar padrões estruturais associados a maior



estabilidade ou propriedades ópticas mais intensas. Além disso, será discutida a influência do precursor $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$ na reatividade e na formação dos complexos, destacando sua importância como ponto de partida para síntese de novos derivados.

Conclusões

Até o momento, foram sintetizados os ligantes pirazolínicos e iniciadas as reações de complexação com o precursor $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$, conforme metodologia clássica descrita por **Evans**. As análises espectroscópicas iniciais (IV e UV-Vis) confirmam a formação dos complexos e revelam propriedades ópticas promissoras, com bandas características de transições eletrônicas metal-ligante e modificações atribuídas à substituição dos ligantes DMSO.

A literatura confirma que o precursor $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$ é amplamente utilizado como ponto de partida para síntese de complexos de rutênio, justamente pela labilidade dos ligantes DMSO, que podem ser substituídos por ligantes nitrogenados ou sulfurados. Estudos recentes (Chandra et al., 2023; 2024) demonstraram que esse precursor favorece geometrias estáveis e previsíveis, confirmadas por difratometria de raios X e cálculos de DFT, reforçando sua importância como ferramenta sintética. Nesse contexto, o presente trabalho avança ao explorar **ligantes pirazolínicos**, ampliando o escopo de aplicação e oferecendo novas perspectivas para a caracterização espectroscópica de complexos de Ru(II) .

Entretanto, a pesquisa ainda está em andamento. Restam análises fundamentais para a consolidação dos resultados, incluindo **RMN, análise elementar e estudos mais aprofundados de UV-Vis**, que permitirão confirmar a composição, pureza e propriedades eletrônicas dos complexos. A conclusão definitiva dependerá da integração desses dados, que possibilitaram compreender de forma completa a relação entre estrutura e propriedades espectroscópicas.

Assim, este projeto se insere na tradição iniciada por Evans, mas avança ao propor a utilização de ligantes pirazolínicos como substitutos dos DMSO, contribuindo para o entendimento de como ligantes heterocíclicos nitrogenados influenciam a estabilidade, geometria e propriedades ópticas dos complexos de Ru(II) .

Agradecimentos

À UFMS, Instituto de Química pelo apoio e incentivo e a CAPES.



Referências

- (1) Miessler, G. L.; Fischer, P. J.; Tarr, D. A. *Inorganic Chemistry*, Fifth edition.; Pearson: Boston, 2014.
- (2) Solomons, T. W. G.; Fryhle, C. B.; Snyder, S. A. *Organic Chemistry*, 12e ed.; John Wiley & Sons, Inc: Hoboken, NJ, 2016.
- (3) Melo, J. O. F.; Donnici, C. L.; Augusti, R.; Ferreira, V. F.; Souza, M. C. B. V. de; Ferreira, M. L. G.; Cunha, A. C. Heterociclos 1,2,3-Triazólicos: Histórico, Métodos de Preparação, Aplicações e Atividades Farmacológicas. *Quím. Nova* **2006**, 29 (3), 569–579. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000300028>.
- (4) Bozorov, K.; Zhao, J.; Aisa, H. A. 1,2,3-Triazole-Containing Hybrids as Leads in Medicinal Chemistry: A Recent Overview. *Bioorg. Med. Chem.* **2019**, 27 (16), 3511–3531. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2019.07.005>.
- (5) Abid, M.; Bhat, A. R.; Athar, F.; Azam, A. Synthesis, Spectral Studies and Antiamoebic Activity of New 1-N-Substituted Thiocarbamoyl-3-Phenyl-2-Pyrazolines. *Eur. J. Med. Chem.* **2009**, 44 (1), 417–425. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2007.10.032>.
- (6) Chinnaraja, D.; Rajalakshmi, R.; Latha, V.; Manikandan, H. Synthesis, Spectral Characterization and Biological Evaluation of 1-Thiocarbamoyl-3-Phenyl-5-Hydroxy-5-(-2-Pyridyl)-4-Pyrazolines via Michael Addition. *J. Saudi Chem. Soc.* **2016**, 20, S599–S605. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2013.04.006>.
- (7) Pizzuti, L.; Piovesan, L. A.; Flores, A. F. C.; Quina, F. H.; Pereira, C. M. P. Environmentally Friendly Sonocatalysis Promoted Preparation of 1-Thiocarbamoyl-3,5-Diaryl-4,5-Dihydro-1H-Pyrazoles. *Ultrason. Sonochem.* **2009**, 16 (6), 728–731. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.02.005>.