

Correlações entre resultados experimentais e calculados por DFT para complexos do tipo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{LNO}]^{n+}$

Sérgio Xavier B. Araújo*(PG), Francisco Ordelei N. da Silva(PG), Luiz Gonzaga de F. Lopes(PQ)

Departamento de Química Orgânica e Inorgânica - Universidade Federal do Ceará, Cx. Postal 12200 CEP 60455-960 Fortaleza, CE *sergioxba@gmail.com

Palavras Chave: Óxido nítrico, DFT, rutênio.

Introdução

O óxido nítrico (NO) é uma substância cujo estudo se tornou relevantes nas últimas décadas com o conhecimento de suas ações biológicas, como por exemplo, sua atuação na dilatação de vasos sanguíneos. O nitroprussiato de sódio é historicamente utilizado em cirurgias para tal fim, mas como inconveniente possui a liberação de cianeto concomitante à liberação do NO. Tal fato motivou a busca por possíveis substitutos. No desenho de um possível composto certas propriedades devem atuar como guia, sendo necessário assim um método para racionalizar a síntese de possíveis compostos. Neste trabalho busca-se estabelecer correlações entre propriedades experimentais com as obtidas por DFT para nitrosilocomplexos de rutênio do tipo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{LNO}]^{3+}$.

Resultados e Discussão

Os complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{LNO}]^{3+}$, onde L= ImN (imidazol), e SO_3^{2-} $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{SO}_3\text{NO}]^+$ foram sintetizados de acordo com a literatura¹. Para os cálculos de DFT utilizou-se o programa MS Modeling no módulo de DFT(funcional LDA/PWC. Nas tabelas 1 e 2 são mostrados os resultados experimentais e calculados, respectivamente.

Tabela 1. Propriedades experimentais para os complexos.

Composto	$E_{\text{NO}^+/0^*}$	pK_{NO}	$k_{-\text{NO}}$ (s^{-1})	ν_{NO} (cm^{-1})
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{ImNNO}]^+$	208	5,45	0,183	1944
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{SO}_3\text{NO}]^+$	-140	10,32	0,347	1911
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{SO}_3\text{NO}]^+$	-340	-	1,015	1882

* Potenciais em mV versus Ag/AgCl

A partir dos dados experimentais observa-se que a constante de aquação do NO^0 e o pH de interconversão NO_2^-/NO são inversamente proporcional às demais propriedades. Isso se deve à constante de aquação e o pK_{NO} serem ampliados

com o aumento de densidade eletrônica no NO, enquanto o potencial de redução e a posição da banda de estiramento no infravermelho possuem maiores valores com um decréscimo da densidade eletrônica no grupo NO.

Tabela 2. Propriedades calculadas por DFT* para os complexos.

Composto	$d_{\text{N-O}}$	q_{NO}	ν_{NO} (cm^{-1})
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{ImNNO}]^+$	1,136	0,169	2007
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{SO}_3\text{NO}]^+$	1,14	0,073	1960
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{SO}_3\text{NO}]^+$	1,167	-0,028	1787

* dados obtidos com o funcional LDA -PWC

Os resultados teóricos concordam com as evidências experimentais que sugeriam um maior caráter da forma NO^+ ante a forma NO^0 no complexo com imidazol, e um menor caráter no complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{SO}_3\text{NO}]^+$. Tal ordem ocasiona uma menor carga no ligante NO, o que dificultaria sua reação com OH^- gerando a espécie nitro, o que é visto tanto pelo pK_{NO} experimental quanto pela carga do grupo NO calculada. Além disso, ao observar-se a posição da banda de estiramento da ligação N-O no espectro de infravermelho obtido tanto experimentalmente, em pastilhas de KBr, como teoricamente por DFT obtêm-se a mesma ordem de caráter NO^+ . Ao correlacionar-se as informações das duas tabelas, podem ser observadas relações lineares com coeficiente de correlação entre 0,88 a 0,99.

Conclusões

Verificou-se boa correlação entre os dados experimentais e os dados calculados por DFT com o funcional utilizado para os complexos estudados, o que pode ser utilizado no desenvolvimento de compostos, desde que ampliada a amostragem.

Agradecimentos

UFC,CAPES, CNPQ.

¹ Silva, F. O. N.; Araújo, S. X. B.; Holanda, A. K. M.; Meyer E.; Sales, F. A. M.; Diógenes, I. C. N.; Carvalho, I. M. M.; Moreira, I. S. e Lopes, L. G. F, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2006**, 2006,2020.