

Cinética e termodinâmica das reações de $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)\text{L}]^{n+}$ (L = piridina (py) e 4-acetilpiridina (4-acpy); n = 2, 3) com NO e NO₂⁻.

Kleber Queiroz Ferreira^{1,2}(PQ), Elia Tfouni² (PQ)

¹Instituto de Química – UFBA, ² Departamento de Química – FFCLRP – USP.

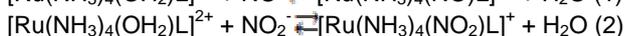
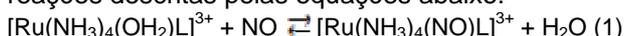
Palavras Chave: Nitrosilos, complexos de rutênio, óxido nítrico, nitrito.

Introdução

O óxido nítrico (NO) tem participação em processos biológicos fundamentais, os quais são dependentes de sua concentração. Os nitrosilo complexos de Ru podem liberar NO e espécies correlatas por redução ou por via fotoquímica. Vários complexos de rutênio também podem atuar como captadores destas espécies. Embora existam diversos estudos sobre comportamento redox e liberação de NO de nitrosilo complexos de Ru, reações de formação destes complexos, bem como o entendimento dos mecanismos ainda não são bem compreendidos. É muito importante para o desenvolvimento desses fármacos o conhecimento cinético das reações de captação ou liberação de NO e espécies correlatas. Assim este trabalho descreve estudos visando determinar as constantes cinéticas e termodinâmicas das reações entre alguns complexos de rutênio com NO, NO₂⁻.

Resultados e Discussão

Os complexos $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)\text{L}](\text{PF}_6)_n$ (L = piridina (py) ou 4-acetilpiridina (4-acpy) foram sintetizados através da redução dos complexos $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)\text{L}](\text{BF}_4)$ com Zn(Hg). Foram realizadas medidas cinéticas e termodinâmicas das reações descritas pelas equações abaixo:



Medidas cinéticas foram efetuadas misturando rapidamente soluções dos complexos $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)\text{L}]^{n+}$ com soluções de NO ou NO₂⁻. Foram acompanhadas as alterações no espectro eletrônico na região de 200–400 nm para os aqua complexos de Ru³⁺ e na região de 400–600 nm para os aqua complexos de Ru²⁺. Também foram acompanhadas as alterações no espectro vibracional na região de 1800–2000 cm⁻¹.

A tabela 1 mostra os valores das constantes cinéticas e dos parâmetros termodinâmicos de ativação para as reações estudadas.

A tabela 2 mostra os dados de estiramento no espectro vibracional e de potencial de redução nos voltamogramas de pulso diferencial (VPD) dos produtos das reações estudadas.

Tabela 1. Dados cinéticos e termodinâmicos das reações estudadas, a 25 °C, $\mu = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$, pH = 1 (Ru³⁺) ou 7,6 (Ru²⁺).

Aqua-complexos	K/L mol ⁻¹ s ⁻¹	ΔH^\ddagger / kJ mol ⁻¹	ΔS^\ddagger / KJ mol ⁻¹	ΔG^\ddagger / kJ mol ⁻¹
[Ru(py)] ³⁺	50,3	38,9	-138	80,3
[Ru(4-acpy)] ³⁺	72,8	43,8	-112	77,4
[Ru(py)] ²⁺	1230	-	-	-
[Ru(4-acpy)] ²⁺	1640	-	-	-

Tabela 2. Dados dos de estiramento vibracional e potencial de redução dos produtos das reações.

Reagente Aqua complexo	Produto Nitrosilo Complexo	νNO^+ (cm ⁻¹)	ENO ^{+/N⁰} mV vs AgAgCl
[Ru(py)] ³⁺	[Ru(NO)(py)] ³⁺	1931	-230
[Ru(py)] ²⁺	[Ru(NO)(py)] ³⁺	1933	-235
[Ru(4-acpy)] ³⁺	[Ru(NO)(apy)] ³⁺	1932	-180
[Ru(4-acpy)] ²⁺	[Ru(NO)(apy)] ³⁺	1933	-178

Os espectros vibracionais dos produtos das reações mostram sinais na região de 1800–2000 cm⁻¹ consistentes com o estiramento do NO⁺ coordenado. Através de VPD, foi possível atribuir o potencial redox NO^{+/0} dos nitrosilos complexos (tabela 2). Os RMN ¹H e ¹³C são consistentes com a formação de espécies diamagnéticas contendo o fragmento {RuNO}⁶ e mostram sinais atribuídos aos ligantes py e 4-acpy coordenados.

Conclusões

Os dados de UV-vis, iv e VPD indicaram que todas as reações estudadas geraram sempre o nitrosilo complexo de rutênio com retenção de configuração: $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{NO})\text{L}]^{3+}$ (L = py ou apy). Os RMN dos produtos confirmaram as estruturas propostas. Os valores dos parâmetros de ativação sugerem um mecanismo associativo acoplado a uma transferência de elétrons concertada para essa reação de substituição, conforme relatado para sistemas similares.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq e CAPES.

1- Tfouni, E.; Krieger, M.; McGarvey, B. R.; Franco, D. W., *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 236, 57.

2 – Czap, A.; van Eldik, R.; *Dalton Trans.*, **2003**, 4, 665.