

Parâmetros termodinâmicos da substituição axial de água por cloreto para o complexo tetrakis(acetato)bis(aqua)dirutênio(II,III)

Rodrigo Luis S. R. Santos^{1*} (PG), Rudi van Eldik² (PQ), Denise de Oliveira Silva¹ (PQ)

¹ Instituto de Química - Universidade de São Paulo – Av. Prof. Lineu Prestes, 748 – São Paulo (SP), Brasil

² Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg – Egerlandstrasse 1, 91058 Erlangen, Germany

* rluis@iq.usp.br

Palavras Chave: dirutênio(II,III), equilíbrio químico, parâmetros termoquímicos.

Introdução

Compostos de rutênio são promissores para tratamento de câncer [1]. Nossos estudos recentes mostram que complexos de Ru₂(II,III) com fármacos carboxílicos antiinflamatórios não-esteróides, de fórmula [Ru₂Cl(RCOO)₄], são ativos anti-tumorais para células C6 de glioma de rato – modelo do tumor cerebral humano glioblastoma multiforme [2]. Os complexos são reativos também frente a moléculas de interesse biológico [3,4], sendo que o ligante axial pode ser substituído por solvente ou outra espécie coordenante. O estudo do equilíbrio água-cloreto é de grande importância para o entendimento das reações em meio fisiológico, uma vez que a concentração de íons cloreto na corrente sanguínea (~100 mmol L⁻¹) é diferente daquela do interior celular (3-20 mmol L⁻¹) [5]. No presente trabalho, investigou-se o equilíbrio axial água-cloreto para a espécie de acetato: [Ru₂(CH₃COO)₄(H₂O)₂]⁺ (**1**), que é precursora destes metalofármacos e serve de modelo para os estudos iniciais. A constante de equilíbrio (K) e os parâmetros termodinâmicos (ΔH^o, ΔS^o e ΔV^o) das reações desta espécie com íons cloreto foram determinados.

Resultados e Discussão

Ao cátion-complexo [Ru₂(CH₃COO)₄(H₂O)₂]⁺ (**1**) em meio aquoso adicionou-se íons cloreto até razão molar Ru₂:Cl⁻ igual a 1:2000. Para razão molar até o máximo de 1:90 observou-se um deslocamento de λ_{max} de 425 para 435 nm para a banda de absorção no visível bem como o aparecimento de dois pontos isobéticos (359 e 428 nm). A banda em 425 nm é atribuída à transição eletrônica π(Ru-O) → π*(Ru₂) da espécie **1** e o deslocamento para maior λ_{max} sugere a substituição axial de uma das moléculas de água por íons cloreto com a formação da espécie neutra [Ru₂(CH₃COO)₄Cl(H₂O)] (**2**). A presença dos isobéticos indica equilíbrio (K₁) entre as espécies **1** e **2**. A variação espectral observada até razão molar de 1:300, por outro lado, indica deslocamento de λ_{max} para 443 nm, sugerindo a formação da espécie aniônica [Ru₂(CH₃COO)₄Cl₂]⁻ (**3**). A presença de dois isobéticos (375 e 431 nm) neste

caso indica equilíbrio (K₂) entre as espécies **2** e **3**. Os valores das constantes de equilíbrio são apresentados na Tabela 1. Posteriormente, monitorou-se mudanças espectrais para razões molares Ru₂:Cl⁻ iguais a 1:100 e 1:500 com variação de temperatura (10-49 °C) e de pressão (5-150 MPa). Os parâmetros termodinâmicos (Tabela 1) variação de entalpia (ΔH^o) e variação de entropia (ΔS^o) foram determinados a partir da equação de Gibbs-Helmholtz e a variação de volume (ΔV^o) a partir da equação da reta de lnK em função da pressão. O aumento da temperatura desloca o equilíbrio para o sentido dos reagentes, enquanto que o aumento da pressão desloca o equilíbrio no sentido da formação dos produtos.

Tabela 1. Valores das constantes de equilíbrios e dos parâmetros termodinâmicos.

Parâmetros	1º equilíbrio	2º equilíbrio
K (mol ⁻¹ L)	18 ± 1	3,5 ± 0,2
ΔH ^o (KJ mol ⁻¹)	-0,39 ± 0,03	-0,75 ± 0,06
ΔS ^o (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	+19,6 ± 0,1	+8,6 ± 0,2
ΔV ^o (× 10 ³ L mol ⁻¹)	+4,2 ± 0,2	+2,5 ± 0,3

Conclusões

A reação de substituição axial das moléculas de água por cloreto na espécie [Ru₂(CH₃COO)₄(H₂O)₂]⁺ envolve dois equilíbrios consecutivos. O valor de K₁ é cerca de cinco vezes maior do que K₂ e ambos os processos são exotérmicos. Estes resultados são importantes para elucidar o comportamento dos metalofármacos em estudos futuros.

Agradecimentos

FAPESP; CAPES; CNPq; DAAD.

¹ de Oliveira Silva, D. *Anti-Cancer Agents in Med. Chem.* **2010**, 10, 312.

² Benadiba, M.; dos Santos, R. R. P.; de Oliveira Silva, D.; Colquhoun, A. *J. Inorg. Biochem.* **2010**, 104, 928.

³ Santos, R.L.S.R.; Santos, R.R.P.; de Oliveira Silva, D. *In: 31ª RASBQ*, **2008**, QI-066.

⁴ Santos, R.L.S.R.; Tanimoto, M. K.; Nikolaou, S.; de Oliveira Silva, D. *In 32ª RASBQ*, **2009**, QI-014.

⁵ Schmeisser, M.; van Eldik, R. *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 7466.