

Estudo de Complexos Mistos de Cu(II), Poliaminas e Fosfocreatina em Solução

José Arthur Duarte Camacho (FM)(PG)^{1,2}, Judith Felcman* (PQ)¹.

¹ Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC – RJ) – Departamento de Química.

² CEFET Química de Nilópolis – Unidade Rio de Janeiro.

*felcman@rdc.puc-rio.br

Palavras Chave: Complexos, poliaminas, fosfocreatina.

Introdução

As poliaminas (PA) naturais formam um grupo de compostos com importantes atividades biológicas. Em pH fisiológico, os grupos amino estão protonados¹. Como policátions, podem interagir com as porções negativas de estruturas como o grupo fosfato ou carboxilato da fosfocreatina (PCr). A PCr atua como forma de armazenamento temporário de grupos fosfato de alta energia, mantendo a concentração de ATP constante e em altos níveis nos músculos². O Cu(II) é essencial aos organismos vivos³.

Neste trabalho estudou-se os sistemas ternários Cu-etilenodiamino (en)-PCr e Cu-1,3-diaminopropano (tn)-PCr, em solução, visando verificar a influência do comprimento da cadeia carbônica entre estes grupos, na formação e na estabilidade de seus complexos. Estes estudos foram realizados através de cálculos computacionais a partir de dados de titulação potenciométrica e de espectrofotometria UV - visível.

Resultados e Discussão

A partir das curvas de titulações potenciométricas, calculou-se os valores das constantes de formação ($\log \beta$) dos adutos moleculares $H_xL_1L_2$, das espécies ML_1L_2 e das espécies protonadas e hidrolisadas dos sistemas ternários (tabela 1), utilizando-se o programa HYPERQUAD. Com estes resultados, obteve-se os gráficos de distribuição de espécies em função do pH utilizando o Programa Hyss.

Tabela 1. Constantes de formação ($\log \beta$) das espécies ternárias.

especie	$L_1 = en$ $L_2 = PCr$	$L_1 = tn$ $L_2 = PCr$
HL_1L_2	17,76 (0,01)	18.67 (0,01)
$H_2L_1L_2$	26,22 (0,01)	27.97 (0,01)
CuL_1L_2	20,25 (0,01)	16.33 (0,01)
$CuHL_1L_2$	25,73 (0,01)	24.52 (0,01)
$CuH_2L_1L_2$	30,60 (0,01)	31.40 (0,01)
$Cu(OH)L_1L_2$	7,53 (0,01)	8.21 (0,01)
$Cu(OH)_2L_1L_2$	- 3,58 (0,01)	

Foram obtidos os espectros de UV-Vis em toda a faixa de pH estudada. Todas as soluções de complexos de Cu apresentam coloração azul. Os

29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

espectros obtidos apresentam duas bandas bem distintas: uma bastante intensa na região do UV (273 a 300nm), relativa à transferência de carga, ligante para o metal ((LMCT) e outra menos intensa na região do visível (550 a 810 nm) relacionada às transições d-d.

A comparação dos espectros de UV-Vis em diferentes pHs com os gráficos de distribuição de espécies permitiu relacionar as bandas d-d com as respectivas espécies.

Os espectros nas regiões de transições d-d apresentam bandas mais intensas entre 650 nm e 800 nm, para menores valores de pH (entre 4,8 e 6,0) o que corresponde à coordenação inicial pelo oxigênio do carboxilato ou do fosfato da PCr. Para maiores valores de pH, observamos o deslocamento das bandas de transição d-d para a faixa compreendida entre 500 a 600 nm, o que corresponde à ligação gradativa dos nitrogênios das diaminas e da PCr.

Conclusões

Analisando as constantes dos sistemas ternários estudados, observa-se valores mais elevados para os sistemas CuenPCr em relação aos sistemas CutnPCr, indicando complexos mais estáveis no primeiro caso.

As diferenças de comportamento encontradas entre os sistemas com en e tn, são importantes para esclarecer a ligação das PA naturais com o Cu, uma vez que todas possuem cadeias de carbonos entre os nitrogênios que diferem de um metileno.

Agradecimentos

PUC-Rio e CEFET Química RJ

¹ Silva, J. A., Felcman, J., Merce, A. L. R., Mangrich, A. S., Lopes, S. C., Lopes, C. C. Inorganica Chimica Acta 356. **2003**, 155; 166

² Silva, A. M. Estudo de Complexos de Cobre(II) e Alumínio(III) com a Fosfocreatina (PCr), e o Adenosina 5' Trifosfato (ATP) e Alguns Aminoácidos. PhD thesis, PUC-RJ, **2003**.

³ Lippard, S. J. e Berg, J. M. Principles of Bioinorganic Chemistry. University Science Books. Mill Valley, California, **1994**.