

Complexos Ternários de Cu(II), Espermina (Spm) e Fosfocreatina (PCr) 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

A Spm, poliamina natural, comporta-se como cátion tetravalente, podendo interagir com regiões negativamente carregadas de estruturas biológicas. A PCr atua armazenando grupos fosfato de alta energia. O Cu(II) é essencial aos organismos vivos. Em estudo anterior¹, determinou-se as constantes de estabilidade de sistemas envolvendo Cu(II), en, tn, Spd e PCr. Para um estudo comparativo, determinou-se, neste trabalho, as constantes de estabilidade de CuSpmPCr, em solução, para verificar a influência dos grupos amino protonados e o comprimento da cadeia carbônica entre estes grupos, na formação e na estabilidade de seus complexos. Isto foi realizado através de cálculos computacionais a partir de dados de titulação potenciométrica e posterior espectrofotometria UV - visível.

Resultados e Discussão

A partir da curva de titulação potenciométrica, calculou-se as constantes de formação dos adutos moleculares das espécies ML_1L_2 , protonadas e hidrolisadas, utilizando-se o programa HYPERQUAD (Tabela1). Desses resultados, utilizando-se o programa Hyss, obteve-se os gráficos de distribuição de espécies em função do pH. As soluções dos complexos de Cu apresentam coloração azul. Os espectros obtidos apresentam duas bandas: uma bastante intensa na região do UV, relativa à transferência de carga, ligante para o metal (LMCT) e outra menos intensa na região do visível relacionada as transições d-d. Analisando as constantes de estabilidade do sistema apresentado, observa-se valores mais elevados em relação aos sistemas anteriores, indicando complexos mais estáveis para o sistema CuSpmPCr. Nas regiões de transições d-d, observa-se bandas mais intensas entre 650 nm e 800 nm, para baixos valores do pH (5,5) correspondendo à coordenação inicial pelo oxigênio do carboxilato ou o fosfato da PCr. Para maiores valores de pH (entre 8,0 e 10,0), nota-se o deslocamento das bandas d-d para a faixa entre 500 e 600 nm. Isto pode ser

explicado pela desprotonação dos grupos aminos, indicando a coordenação desses grupos com o íon cobre (II). Na faixa entre 650 e 750 nm verificamos a formação de ponto isobético, indicando a formação de novas espécies para mudanças de faixas de pH (entre 6,0 e 7,5) provavelmente entre as espécies CuSpmPCr, CuH₂SpmPCr e CuH₄SpdPCr.

Tabela 1. Constantes de formação (log β) das espécies ternárias.

Espécie	L ₁ = en L ₂ = PCr	L ₁ = tn L ₂ = PCr	L ₁ = Spd L ₂ = PCr	L ₁ = Spm L ₂ = PCr
L ₁ L ₂				11,32 (0,01)
HL ₁ L ₂	17,76 (0,01)	18,67 (0,01)		21,53 (0,01)
H ₂ L ₁ L ₂	26,22 (0,01)	27,97 (0,01)	29,17 (0,01)	30,50 (0,01)
H ₃ L ₁ L ₂			34,77 (0,05)	38,55 (0,01)
H ₅ L ₁ L ₂				49,48 (0,01)
CuL ₁ L ₂	20,25 (0,01)	16,33 (0,01)	20,56 (0,01)	26,47 (0,01)
CuHL ₁ L ₂	25,73 (0,01)	24,52 (0,01)	27,89 (0,03)	37,21 (0,01)
CuH ₂ L ₁ L ₂	30,60 (0,01)	31,40 (0,01)	35,66 (0,03)	44,02 (0,01)
CuH ₄ L ₁ L ₂				54,41 (0,01)
Cu(OH)L ₁ L ₂	7,53 (0,01)	8,21 (0,01)	11,16 (0,05)	13,36 (0,01)
Cu(OH) ₂ L ₁ L ₂	-3,58 (0,01)			

Conclusões

O sistema formado pela Spm é mais estável que os sistemas constituídos por en, tn (diaminas) e Spd (triamina). Entretanto, observando a ordem de grandeza destes sistemas, pode-se propor que, apesar da Spm possuir quatro grupos amino, esta comporta-se como bidentada.

Agradecimentos

PUC-Rio e CEFET Química RJ (JADC) e CNPq (JF).

¹Camacho, J. A. D. e Felcman, J. Complexos Mistos de Cu(II), Poliaminas e Fosfocreatina. Anais da 29ª Reunião Anual da SBQ. Águas de Lindóia 2006, QI-114