Síntese e Caracterização de Complexos Tetracloroniquelatos com as Poliaminas Biológicas Diaminopropano, Diaminobutano e Espermina

Maria Stella Nunes de Oliveira (PG)[1*], Bárbara Lúcia de Almeida (PQ)[1] e Judith Felcman (PQ)[1].

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química – Rua Marquês de São Vicente, 225 – 22453-900 Rio de Janeiro – RJ
** maria.stella@click21.com.br*

Palavras Chave: *Íon níquel (II), poliaminas, complexos.*

Introdução

As poliaminas (PAs) são moléculas presentes nas células de praticamente todos os organismos vivos, principalmente nas células jovens e nas cancerígenas. Esses compostos desempenham papéis importantes em vários processos bioquímicos, se apresentando na forma protonada em pH fisiológico[1]. Este trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar a interação das poliaminas diaminopropano (Tn), putrescina (Put) e espermina (Spm) com o ânion complexo tetracloroniquelato com o propósito de oferecer um modelo que auxilie na compreensão das interações que algumas moléculas biológicas, entre elas as poliaminas, apresentam no ciclo biológico.

Resultados e Discussão

Os complexos foram sintetizados reagindo-se 1 mmol de $NiCl_2.6H_2O$ e 1 mmol de cloridrato da poliamina em 25 mL de água deionizada a 60°C. A solução límpida obtida foi levada a secura. A partir deste procedimento foram obtidos complexos de coloração vermelha e altamente higroscópicos.

Os compostos foram caracterizados por análise elementar, condutivimetria, absorção atômica, IV, Raman e TGA. Os resultados obtidos com a análise elementar e a absorção atômica conduziram às fórmulas moleculares $C_3H_{12}N_2Cl_4Ni$, $C_4H_{14}N_2Cl_4Ni$ e $C_{10}H_{32}N_4Cl_6Ni$. A partir desses dados foi proposta a estrutura dos complexos conforme a figura 1.

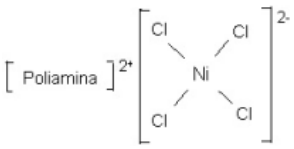

Figura 1. Estrutura proposta para os compostos PA[$NiCl_4$]

Nas tabelas 1 e 2 são apresentados os dados obtidos com a análise elementar e com a espectroscopia de infravermelho[2], respectivamente.

Tabela 1. Análise Elementar dos complexos

Complexo	%C *(teórico)*	%H *(teórico)*	%N *(teórico)*	%Ni *(teórico)*
Tn[$NiCl_4$]	12,25 *(12,23)*	4,92 *(4,79)*	9,32 *(9,51)*	20,36 *(21,21)*
Put[$NiCl_4$]	15,78 *(15,56)*	5,12 *(5,22)*	9,04 *(9,07)*	19,91 *(20,19)*
Spm[$NiCl_4$]	24,72 *(25,14)*	6,39 *(6,33)*	11,36 *(11,73)*	13,13 *(12,23)*

Tabela 2. Principais bandas de IV dos complexos

Atribuição	Tn[$NiCl_4$]/ Tn	Put[$NiCl_4$]/ Put	Spm[$NiCl_4$]/ Spm
ν_s NH_3^+	3058/ 3008	3091/ 3085	3189/ 3103
ν_s CH_2	2894/ 2893	3030/ 2943	2982/ 2949
δ_{as} N-H	1625/ 1599	1630/ 1470	1609/ 1586
ν_s C-N	1028/ 1033	1026/ 1027	1066/ 1068
$[NiCl_4]^{2-}$	120, 129, 289 e 302	120, 132, 285 e 301	118, 130, 292 e 305

Os dados obtidos com a espectroscopia Raman encontram-se na Tabela 3. Os espectros foram realizados sob um laser monocromático de comprimento de onda igual a 785 nm, potência de 65 mW, número de *scans* igual a 32 e resolução de 16 cm^{-1}.

Tabela 3. Raman dos complexos

Absorção	NH_3^+	$[NiCl_4]^{2-}$
Tn[$NiCl_4$]	3059	256 e 186
Put[$NiCl_4$]	3119	260, 178 e 113
Spm[$NiCl_4$]	3186	227 e 151

Conclusões

Conforme a literatura[2], eram esperados para o íon complexo tetraédrico $[NiCl_4]^{-2}$ dois modos vibracionais ativos no IV. Admite-se, nesse caso, que a geometria primária do complexo seja tetraédrica e a estrutura quadrado planar proposta seja advinda de uma distorção da geometria inicial[3]. A obtenção de um número maior de bandas do que o esperado no estudo de IV na região de baixa freqüência fornece um indício da distorção da geometria do complexo[2], o que torna coerente a estrutura proposta. Caso a estrutura fosse puramente quadrado planar, teríamos três modos vibracionais ativos no Raman, o que não foi observado experimentalmente para todos os complexos. Assim sendo, propõe-se que as sínteses conduziram a formação de complexos quadrado planares do tipo PA[$NiCl_4$]. Nesses complexos, os resultados mostram que o ânion complexo bivalente interage eletrostaticamente com as PAs através das aminas primárias[4].

1 CRISS, W. *A Review of Polyamines and Cancer*. 33, 2003, 195-205.
2 NAKAMOTO, K. *Infrared & Raman of Inorg. Coord. Comp.* 1986.
3 KRISTIANSSON, O. Et al. *Inorg. Chimica Acta*, 344, 2003, 15-27.
4 OLIVEIRA, M. S. N. *Dissertação de Mestrado.* PUC-Rio, 2010.