

Estudo potenciométrico do sistema Al(III) e homocisteína e estudo espectroscópico e estrutural do íon $[Al(Hcis)(H_2O)_4]^{2+}$ em solução

Thais Tenório (PG)^{1*}, Judith Felcman (PQ)¹.

¹ Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Gávea, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

alvesquimica@aluno.puc-rio.br

Palavras Chave: Alumínio, Homocisteína, Espectro Raman, DFT: B3LYP/6-311G.

Introdução

A homocisteína (Hcis) é um aminoácido sulfurado parcialmente essencial cujos estudos clínicos têm levantado a possibilidade de que níveis plasmáticos altos aumentem o risco de doenças neurodegenerativas, como o Alzheimer^{1,2}. O íon Al(III) é encontrado em níveis elevados tanto no centro como na periferia das placas senis no cérebro com Alzheimer³. Pesquisas indicam que o Al(III) participa diretamente do declínio cognitivo, atuando como fator de risco secundário para a patogênese da doença^{4,5}.

Resultados e Discussão

No presente trabalho foram realizados em solução estudos potenciométricos, espectrométricos no Raman na região entre 3500-100 cm^{-1} e estruturais por meio da teoria da funcional da densidade (DFT), com funções híbridas B3LYP e base 6-311G, do sistema Al(III):Hcis.

Os valores dos logaritmos das constantes de formação das espécies encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1. Logaritmos das constantes de estabilidade dos complexos formados no sistema Al^{III} :Hcis 1:1 a 25°C e $I = 0,1 mol.L^{-1}$ (KNO_3).

AlHHcis	AlHcis	AlHcisOH	AlHcis(OH) ₂	AlHcis(OH) ₃
12,81±0,01	6,90±0,02	4,92±0,01	-2,30±0,04	-4,66±0,01

O gráfico de distribuição de espécies em função do pH para o sistema (Figura 1) na concentração em que foi feito o Raman mostra que as espécies hidrolisadas do complexo predominam em pH fisiológico.

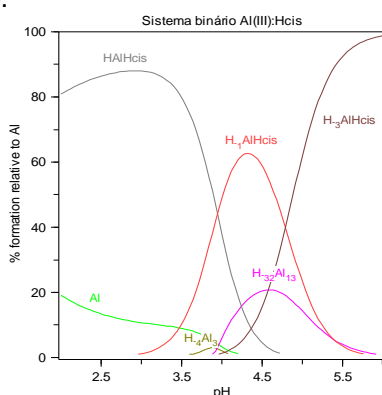


Figura 1. Gráfico da distribuição de espécie do sistema Al(III):Hcis

O valor da constante ML, a análise do espectro Raman e os resultados estruturais sugerem que a homocisteína está atuando como bidentada, ligando-se através de um átomo de O do carboxilato e um átomo de N da amina. A energia calculada

para a espécie de interesse foi $-820,38 \times 10^3 kcal.mol^{-1}$. A estrutura proposta por modelagem molecular do complexo se apresenta na Figura 2.

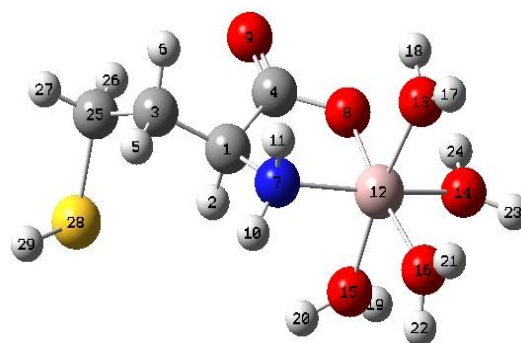


Figura 2. Complexo $[Al(Hcis)(H_2O)_4]^{2+}$

Na Tabela 2 apresentam-se parâmetros geométricos importantes do esqueleto estrutural e na Tabela 3 estão alguns números de onda característicos e a atribuição vibracional destes.

Tabela 2. Parâmetros geométricos do complexo

Dist. (Å)	Al-O(8)	Al-N	Al-O(13)	Al-O(14)	Al-O(15)	Al-O(16)
	1,811	2,035	1,982	1,964	2,000	1,950
Ang. (°)	O(13)-Al-O(14)	O(13)-Al-O(15)	O(14)-Al-O(16)	O(8)-Al-O(16)	O(13)-Al-N	O(14)-Al-N
	92,19	171,63	93,37	173,12	94,44	164,89

Tabela 3. Principais bandas Raman do complexo e do ligante

$[Al(Hcis)(H_2O)_4]^{2+}$ Calc (X 0,9613)	$[Al(Hcis)(H_2O)_4]^{2+}$ Exp / 2° derivada	Hcis Calc (X0,9613)	Hcis Exp	Atribuição aproximada
3340	3340/3157	3470	-	$\nu_{as}(NH)$
3280	3273/3081	3368	-	$\nu_s(NH)$
-	-	3482	3454	$\nu(OH)(-COOH)$
-	-	1229	1200	$\delta(OH)(-COOH)$
2372	2580/2560	2356	2580	$\nu(SH)$
889	-	869	852	$\nu(CN)$
1689	-	1644	1646	$\nu(C=O)$
589	585	-	-	$\nu(O-Al-OH_2)$
533	- / 525	-	-	$\nu(H_2N-Al-OH_2)$

Conclusões

O complexo binário AlHcis possui estrutura octaédrica distorcida com a homocisteína comportando-se como bidentada, o que foi confirmado pelos números de onda experimentais e calculados. Os parâmetros geométricos estão de acordo com os de estruturas semelhantes de complexos do Al(III) com aminoácidos.

Agradecimentos

Ao CNPq.

¹ Babiloni, C. *et al.* Neuroscience **2007**, 145, 942.

² Siuda, J. S. *et al.* J. Neurolog. Scien. **2009**, 283, 1, 295.

³ Manthy, P. W. *et al.* J. Neurochem. **1993**, 61, 1171.

⁴ Gomez, M. *et al.* Toxicol.. **2008**, 249, 2, 214.

⁵ Miu, A. C. *et al.* J. Alzheimer Disease. **2006**, 10, 2, 179.