

Estudo em solução de complexos binários de alumínio(III) e ligantes sulfurados por RMN

Thais Tenório (PG)^{1*}, Judith Felcman (PQ)¹, Luciano Lião (PQ)²

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

* *alvesquimica@aluno.puc-rio.br*

² Universidade Federal de Goiás, Goiânia, Brasil

Palavras Chave: Alumínio, Ligantes sulfurados, RMN de ¹³C, RMN de ²⁷Al, Arranjo estrutural.

Introdução

O Al(III) é um íon presente em todos os organismos vivos. Este íon pode competir com vários elementos como Ca, P, Mg, F, Fe, Cu, Zn e Sr¹, afetando a biodisponibilidade destes, e com ligantes dietéticos e/ou presentes no plasma. A possibilidade de complexação influencia diretamente a absorção e a distribuição do Al(III). Entre os ligantes que podem formar complexos encontram-se os aminoácidos², mesmo que em menor medida. Os aminoácidos sulfurados metionina (Met), cisteína (Cis), homocisteína (Hcis) e penicilamina (Pen) podem se ligar ao Al(III). Os três primeiros estão presentes em condições normais no corpo humano e o último é uma droga empregada como agente quelante em muitas situações como intoxicação por metais.

Resultados e Discussão

Os sistemas binários formados entre alumínio(III) e os aminoácidos sulfurados foram estudados em solução 0,1 mol.L⁻¹ na proporção metal:ligante (M:L) 1:1 por RMN de ¹³C e de ²⁷Al no pH inicial dos sistemas (pH na faixa de 3,5 e 4,0) e na temperatura de 28°C. O solvente utilizado foi a água deuterada. Usou-se como referências internas para o RMN de ¹³C solução 1% de TMS-^{2,2,3,3}-D₄ e para o RMN de ²⁷Al solução de Al(OH)₃ e os picos foram dados em ppm.

Os gráficos de distribuição de espécie³ no pH inicial dos sistemas mostram que o íon alumínio e as espécies dos complexos protonadas (MHL) ou ML estão presentes e em maior concentração. Entretanto, devido a intensa hidrólise sofrida pelo Al(III)^{1,2}, espécies hidrolisadas do metal também já estão presentes. A partir do pH~4,5 as espécies hidrolisadas são predominantes.

Tabela 1. Picos de RMN de ¹³C (em ppm).

Soluções	δ_5	δ_4	δ_3	δ_2	δ_1
Met	177,01	56,77	32,53	31,68	16,78
Al:Met	176,92	56,54	32,52	31,78	16,89
Cis	-	-	175,23	58,71	27,58
Al:Cis	-	-	175,27	58,66	27,58
Hcis	-	177,04	56,48	37,45	22,64
Al:Hcis	-	177,20	56,51	37,70	23,04
Pen	174,31	67,62	46,75	33,19	30,66
Al:Pen	174,60	67,68	47,08	33,42	31,01

Nota-se na tabela 1 os picos de RMN de ¹³C para os ligantes e para os sistemas binários com Al(III).

Comparando-se os deslocamentos dos espectros de RMN de ¹³C do ligante com o do respectivo sistema binário pode ser observada a formação de complexo, porém, não se pode inferir sobre a estrutura adotada pelos complexos.

Tabela 2. Picos de RMN de ²⁷Al (em ppm) dos sistemas binários.

Picos	Met	Cis	Hcis	Pen
Octaédrico	0,000	0,000	0,000	0,000
Tetraédrico	70,710	69,247	68,272	68,760

Na tabela 2 observa-se os picos de RMN de ²⁷Al dos sistemas binários. Estes espectros revelaram que os picos em 0,000 ppm são altos e estreitos, sendo mais largos na base, indicando que as espécies responsáveis por estes sinais apresentam-se em maior quantidade no pH analisado. Os picos em 0,000 ppm são extremamente superiores em intensidade se comparados aos picos próximos a 70 ppm. Picos na região de 0,000 ppm são característicos de Al(III) em arranjo octaédrico^{4,5}. Segundo o RMN de ²⁷Al pode se propor que a geometria octaédrica é adotada pelo Al(III) nas espécies dos complexos e pelo íon [Al(D₂O)₆]³⁺, que estão em maior concentração no pH de análise, o que forneceria um pico com uma intensidade maior. O sinal de geometria tetraédrica pode ser devido ao núcleo do átomo de alumínio em aglomerados polinucleares⁶, que estariam em concentração muito inferior.

Conclusões

As análises dos espectros dos sistemas binários de RMN de ¹³C e de ²⁷Al ratificaram a formação dos complexos nos sistemas em estudo, devido aos deslocamentos apresentados pelos picos. Os RMN de ²⁷Al mostraram ainda que as espécies dos complexos formadas apresentam arranjo octaédrico, pois estes picos são mais intensos, o que corresponde a uma maior concentração de espécie.

Agradecimentos

Ao CNPq.

¹ Berthon, G.. Coordination Chemistry Reviews **1996**, Vol. 149, Iss. 1, p. 241-280.
² Berthon, G.. Coordination Chemistry Reviews **2002**, Vol. 228, Iss. 2, p. 319-341.
³ Alves, T. V. B.. Estudo de complexos binários de alumínio(III) com aminoácidos sulfurados e ligantes fosfatados, Dissertação (Química), PUC-RJ, **2010**.
⁴ Wang, X. *et al.* Journal of Inorganic Biochemistry **2009**, 103, p. 657.
⁵ Haraguchi, H.; Fujiwara, S.. The Journal of Physical Chemistry **1969**, 78, 10.
⁶ Tzoupanos, N. D. *et al.* Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects **2009**, 342, 30.