

Estudo espectroscópico e estrutural de um dos complexos formados entre o Al(III) e a treonina em solução aquosa

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

¹ Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, RJ, Marquês de São Vicente, Gávea, Rio de Janeiro, RJ, Brasil
alvesquimica@aluno.puc-rio.br

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

Introdução

A treonina (Tre) é um aminoácido que em concentrações elevadas pode estar relacionado com convulsões, provavelmente devido à competição com outros aminoácidos pelo transporte através da barreira hematoencefálica¹. Não se sabe se esta tem alguma consequência direta no sistema nervoso central², porém, ela pode afetá-lo indiretamente por meio das ações da glicina e da serina à medida que estas influenciam a modulação dos receptores NMDA³. Os resíduos de treonina estão conectados ao processo de fosforilação de proteínas e sabe-se que a fosforilação proteica anormal tem sido associada com doenças neurodegenerativas, como Alzheimer e Huntington. O Al(III) armazena-se no corpo humano, embora seja um elemento tóxico em altas concentrações. Este está relacionado ao Alzheimer e é capaz de majorar a agregação e a neurotoxicidade das placas amilóides⁴.

Resultados e Discussão

Foram realizados estudos espectrométricos no Raman em solução aquosa na região entre 3500-100 cm⁻¹ e estruturais por meio da teoria do funcional da densidade (DFT), com funções híbridas B3LYP e base 6-311G.

O gráfico de distribuição de espécies em função do pH para o sistema na concentração em que foi feito o Raman (Figura 1), considerando estudo potenciométrico precedente⁵, mostra que as espécies hidrolisadas do complexo prevalecem em pH fisiológico e que a espécie AlHTre predomina até pH 4,2. A Figura 2 mostra a estrutura proposta por modelagem molecular do complexo. A Tabela 1 apresenta os parâmetros geométricos principais do esqueleto estrutural. Na Tabela 2 estão alguns números de onda (cm⁻¹) característicos e a atribuição vibracional destes.

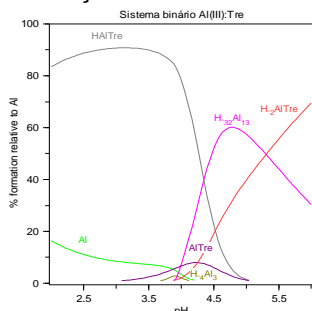


Figura 1. Gráfico da distribuição de espécie do sistema Al(III):Tre 1:1

35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

A análise dos resultados estruturais e dos espectros Raman calculado e experimental em solução aquosa no pH 3,0 indicam que a treonina age como ligante bidentado por meio de um átomo de oxigênio do carboxilato e um átomo de nitrogênio da amina. A energia calculada para a espécie [Al(Tre)(H₂O)₄]²⁺ foi - 617,90 x 10³ kcal.mol⁻¹.

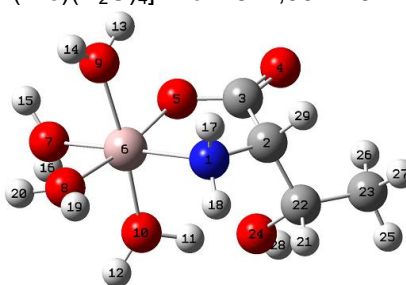


Figura 2. Complexo [Al(Tre)(H₂O)₄]²⁺

Tabela 1. Parâmetros geométricos do complexo

Dist. (Å)	Al-O(5)	Al-O(7)	Al-O(8)	Al-O(9)	Al-O(10)	Al-N
Ang. (°)	O(5)-Al-O(7)	O(5)-Al-O(8)	O(5)-Al-O(10)	O(7)-Al-N	O(9)-Al-O(10)	O(10)-Al-N
	1,816	1,965	1,980	1,989	1,898	2,078
	94,53	168,95	99,55	176,48	174,11	89,48

Tabela 2. Principais bandas Raman do complexo e do ligante

[Al(Tre)(H ₂ O) ₄] ²⁺ Calc (X 0,9613)	[Al(Tre)(H ₂ O) ₄] ²⁺ Exp / 2° derivada	Tre Calc (X0,9613)	Tre Exp	Atribuição aproximada
-	-	3527	3495	v(OH)(-COOH)
3581	- / 3455	3550	-	v(OH)
3351	3369/ 3165	3477	-	v _{as} (NH)
3288	3286/ 3132	3376	-	v _s (NH)
1676	1675/ 1699	1657	1650	v(C=O)
-	-	1167	1177	δ(OH)(-COOH)
1365	1370	1374	1373	δ(OH)
483	480	-	-	v(H ₂ O-Al-O)+v(H ₂ O-Al-N)
427	426/ 423	-	-	v(H ₂ O-Al)+δ(H ₂ N-Al)
349	- / 352	-	-	v(H ₂ O-Al-OH ₂)+v(H ₂ O-Al-N)+δ(H ₂ O-Al-O)

Conclusões

O complexo binário AlHTre possui estrutura octaédrica distorcida com a treonina comportando-se como bidentada. Os modos vibracionais referentes às ligações metal-ligante apresentam alto grau de acoplamento. Há boa concordância entre os resultados teóricos e experimentais.

Agradecimentos

Ao CNPq.

- 1 Tews, J. K. *et al. J. Neurochem.* **1987**, *48*, 1879-1887.
- 2 Castagne, V. *et al. Biochemistry and Behavior* **1996**, *55*, 4, 653-662.
- 3 Salt, T. E.. *Brain Res.* **1989**, *481*, 403-406.
- 4 Ferreira, P. C. *et al. Rev. Lat. Am. Enf.* **2008**, *16*, 1.
- 5 Silva, A. M.. *Estudo de complexos de cobre(II) e alumínio(III) com a fosfocreatina, o adenosina 5' trifosfato e alguns aminoácidos.* Tese (Química) – PUC-RJ, **2003**.