

Simulação de espectros de RPE para complexos ternários Cu:L₁:L₂ (L₁= GlyGly, GlyVal, GlyLeu ou GlyPhe; L₂= His)

Felipe S. Vilhena (PG)^{1*}, Odivaldo Cambráia Alves (UFF)² e Judith Felcman (PQ)¹

fvilhena10@hotmail.com

¹Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, PUC-Rio, Rio de Janeiro – RJ

²Departamento de Físico-Química, Universidade Federal Fluminense, UFF, Niterói

Chave: Alzheimer, dipeptídeos, Cu(II), EPR, Easyspin

Introdução

A Doença de Alzheimer tem como características a presença anormal da proteína A β -amiloide e a quebra da homeostase do íon Cu(II) em diversas regiões do encéfalo. O cobre pode coordenar-se a essa proteína através de diversos aminoácidos e os complexos formados levam a formação de espécies oxigenadas reativas (EORs). O ataque dos EROs, principalmente ao cérebro, leva ao processo de envelhecimento e neurodegeneração [1]. No presente trabalho, os espectros de ressonância paramagnética eletrônica (RPE), à temperatura ambiente e à temperatura de nitrogênio líquido (77K) dos complexos ternários Cu:L₁:L₂ (L₁= GlyGly, GlyVal, GlyLeu ou GlyPhe; L₂= His) foram simulados utilizando o programa Easyspin [2].

Resultados e Discussão

Os espectros simulados de RPE em solução aquosa (298K) e em solução congelada (77K) aparecem na Figura 1 como linhas pontilhadas sobrepostas aos espectros experimentais. Os espectros à temperatura ambiente são quase isotrópicos, devido à rápida rotação do elétron paramagnético (Fig. 1a). O formato das quatro linhas foi bem reproduzido utilizando um regime fast-motion com um tempo de correlação de 2×10^{-11} s. Em solução aquosa à temperatura de nitrogênio líquido (77K), os espectros dos complexos ternários Cu:GlyGly:His, Cu:GlyVal:His, Cu:GlyLeu:His e Cu:GlyPhe:His são muito semelhantes e característicos de simetria axial (Fig. 2b). Os espectros foram simulados utilizando uma função pepper, que descreve bem o estado sólido e soluções congeladas [2].

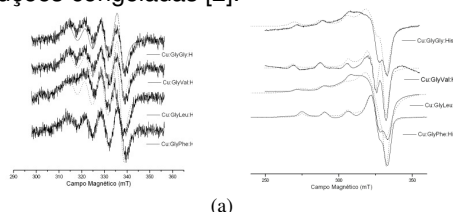


Figura 1. (a) Espectro de RPE em solução aquosa a 298 K para os complexos ternários Cu:L₁:L₂ (L₁=GlyGly, GlyVal, GlyLeu ou GlyPhe; L₂= His); (b) Espectro de RPE em solução aquosa a 77 K para os complexos ternários ([Cu²⁺] = $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹, [L₁] = [L₂] = $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹). Os espectros simulados foram obtidos usando o programa EasySpin

Os parâmetros que melhor ajustaram os espectros experimentais, obtidos através do programa EasySpin, são apresentados nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1. Parâmetros do espectro de RPE para os complexos Cu:GlyGly:His, Cu:GlyVal:His, Cu:GlyLeu:His e Cu:GlyPhe:His, obtidos através do software EasySpin ($\Delta B_{1/2}$: largura a meia altura)

Complexos Solução aquosa (298 K)	pH	$\Delta B_{1/2}$ (mT) Gauss; Lorentz	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	g_{av}
Cu:GlyGly:His	7,1	1,5; 1,5	2,371	2,008	2,190
Cu:GlyVal:His	7,2	1,5; 1,5	2,375	2,006	2,191
Cu:GlyLeu:His	7,0	1,7; 1,7	2,369	2,010	2,190
Cu:GlyPhe:His	6,8	1,5; 1,5	2,369	2,006	2,188

Tabela 2. Parâmetros do espectro de RPE para os complexos Cu:GlyGly:His, Cu:GlyVal:His, Cu:GlyLeu:His e Cu:GlyPhe:His (77K), obtidos através do software EasySpin ($\Delta B_{1/2}$: largura a meia altura)

Complexos Solução (77 K)	$\Delta BFWHM$ (mT) Gauss; Lorentz	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$A_{\parallel}^a$	$A_{\perp}^a$	$g_{\parallel}/A_{\parallel}^a$
Cu:GlyGly:His	3; 3	2,262	2,071	200	20	113
Cu:GlyVal:His	1,5; 2	2,26	2,075	210	13	108
Cu:GlyLeu:His	3; 6	2,262	2,061	170	20	133
Cu:GlyPhe:His	2; 2	2,25	2,055	170	15	132

Os valores de g sugerem que o elétron desemparelhado está no orbital $d_{x^2-y^2}$ [3]. O fator empírico $f = g_{\parallel}/A_{\parallel}$ é utilizado para descrever a distorção da planaridade em torno do tetraedro. Esse fator varia de 105-135 (com $A_{\parallel}$ em cm⁻¹), de menores para maiores distorções [3]. Os complexos Cu:GlyGly:His e Cu:GlyVal:His ($f \approx 110$) apresentaram uma menor distorção do que os complexos Cu:GlyLeu:His e Cu:GlyPhe:His ($f \approx 132$).

Conclusões

A simulação dos espectros de RPE permite a obtenção de todos os parâmetros espectrais possíveis. A semelhança nos valores de g encontrados sugere a mesma esfera de coordenação em torno do íon Cu(II) para todos os complexos. Os valores de g são característicos de complexos com uma geometria tetraédrica e indicam a não coordenação do nitrogênio imidazólico nos complexos estudados.

Agradecimentos

FAPERJ e ao CBPF pelas medidas de EPR.

¹Deraeve, C; Pitie, M; Meunier, B. *J. Inorg. Biochem.* **2006**, 100, 2117.

²Stoll, S.; Schweiger, A. *J. Magn. Reson.* **2006**, 178, 42.

³Ferraz, K; Wardel, S. M. S.V; Louro, S. R.W; Beraldo, H. *Spectrochimica Acta Part A.* **2009**, 73, 140.