Estudo da afinidade entre o cobre(II) e ligantes de interesse biológico: Et_2DTC, TRIEN e TPEN

Eliana M.A. Valle[1*] (PQ), Vinícius G. Maltarollo[1] (PG), Káthia M. Honorio[2] (PQ), Mauro C. dos Santos[1](PQ), Giselle Cerchiaro[1] (PQ)

emavalle@gmail.com

1. *Universidade Federal do ABC – Centro de Ciências Naturais e Humanas*
2. *Universidade de São Paulo – Escola de Artes, Ciências e Humanidade*

Palavras Chave: *Complexos de Cu(II), Et_2DTC, TRIEN, TPEN*

Introdução

Algumas moléculas orgânicas têm sido bastante utilizadas como transportadoras de íons metálicos no sistema biológico. Esses ligantes polidentados originam complexos metálicos com diferentes propriedades termodinâmicas e cinéticas, permitindo assim uma melhor escolha para seu uso[1]. Esses quelantes são usados para se ter uma visão sobre aquisição, distribuição e disposição a nível celular e orgânico. Quelantes de cobre tem sido utilizados para fornecer uma base sobre esse aspecto[2]. Nesse contexto, alguns ligantes tem sido estudados quanto a esta propriedade, como o Trietilenotetraamina (Trien), *N*,*N*,*N*',*N*'- tetrakis (2-piridilmetil)etilenodiamina (Tpen), e Dietilditiocarbamato (Et_2DTC), Figura 1.

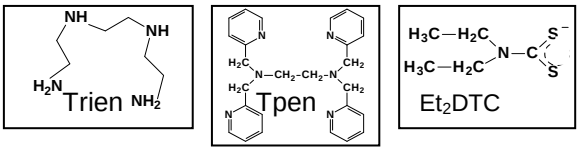
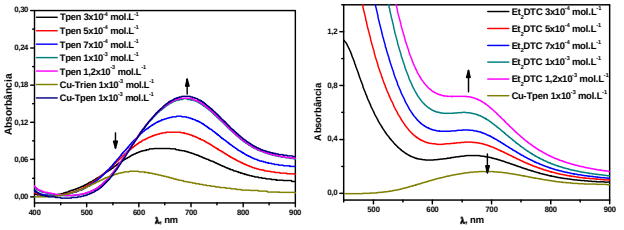


Figura 1. Estrutura molecular dos ligantes Trien, Tpen e Et_2DTC.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a afinidade de complexação dos ligantes de interesse biológico pelo íon metálico Cu(II). Essa avaliação foi realizada por medidas espectroscópicas e cálculos teóricos.

Resultados e Discussão

As medidas na região do UV/Vis foram realizadas em concentrações de $1x10^{-3}$ $mol.L^{-1}$. Foram avaliados a formação dos complexos em solução em uma estequiometria 1:1 metal:ligante. Esta avaliação foi realizada monitorando a formação da banda *d-d*, onde para o complexo formado Cu-Et_2DTC observa-se a banda *d-d* em 665 nm, para o complexo Cu-TPEN em 689 nm e para Cu-TRIEN em 576 nm. Para entendermos o comportamento do íon metálico frente a esses ligantes, quanto à afinidade, foram realizadas medidas com adição de ligante a um determinado complexo. De acordo com nossos experimentos, observamos uma afinidade do cobre pelos ligantes em uma seguinte relação: DTC>Tpen>Trien. Quando adiciona-se Tpen ao complexo Cu-Trien, este é deslocado em segundos formando o complexo Cu-Tpen. Isso não ocorre quando adicionamos Trien ao complexo Cu-Tpen. O mesmo ocorre ao adicionar-se ET_2DTC ao complexo Cu-Tpen, Figura 2.



(A) (B)

Figura 2. Espectros na região do Uv/Vis para adições sucessivas de (A) Tpen em solução de complexo de Cu-Trien $1x10^{-3}$ $mol.L^{-1}$; (B) DTC em solução de complexo de Cu-Tpen $1x10^{-3}$ $mol.L^{-1}$.

Para confirmação das observações, foram realizados cálculos de modelagem molecular (DFT, M02/DGDZVP, usando o pacote Gaussian09) para os complexos formados. Com esses experimentos foi possível calcular os valores de energia livre de formação do complexo, vistos na Tabela 1.

Tabela 1. Valores calculados de energia livre de formação do complexo entre os ligantes estudados e o Cu(II).

Ligante	ΔE (Kcal/mol)
Et_2DTC	-726,716
TPEN	-481,947
TRIEN	-417,797

Os cálculos corroboram com os experimentos, encontrando uma mesma relação antes observada, o qual indica que o complexo Cu-Et_2DTC forma-se mais facilmente que os demais.

Conclusões

Os ligantes estudados formam complexos rapidamente com o íon metálico, observado logo após a adição das espécies em solução. O deslocamento de um ligante no complexo segue a relação DTC>Tpen>Trien, dada a energia livre de formação do complexo.

Agradecimentos

Aos órgãos de fomento Capes e Fapesp.

[1] Leite, A.; Silva, AM.G.; Nunes, A.; Andrade, M.; Sousa, C.; Silva, L.C; Gameiro, P.; de Castro, B.; Rangel, M., *Tetrahedron.* **2011**, *67*, 4009.
[2] Dinga, X.; Xie, H.; Kang, J., *Journal of Nutritional Biochemistry.* **2011**, *22*, 301.