

9 Conclusão

Na presente dissertação, estudaram-se os complexos binários do íon alumínio(III) com a Met, a Cis, a Hcis e a Pen. E, ainda, fez-se um estudo da modelagem molecular e do espectro vibracional dos complexos de Al(III) com a PCr e o ATP.

Foram obtidos os valores das constantes de estabilidade ($\log \beta_{ML}$) dos complexos de Al(III), que sugerem que os aminoácidos Met, Cis e Hcis atuem como ligantes bidentados, coordenando-se através dos átomos de oxigênio do carboxilato e de nitrogênio da amina. Para a Pen, verificou-se que o ligante comporta-se como tridentado, coordenando-se através dos átomos de oxigênio do carboxilato, de nitrogênio da amina e de enxofre da sulfidril.

Ao considerar os gráficos de distribuição de espécies em função do pH em todos os sistemas entre o Al(III) e os aminoácidos sulfurados, no pH fisiológico, há a predominância das espécies hidrolisadas do metal e das espécies hidrolisadas do complexo. Observou-se que as espécies MHL, quando existentes nos sistemas, são predominantes em pH abaixo de 3,5 juntamente com o íon Al^{3+} . A espécie ML existe em uma quantidade extremamente inferior se comparada à espécie MHL.

Construiu-se um gráfico de avaliação da capacidade coordenativa de ligantes tendo oxigênios de carboxilatos e nitrogênios de aminas como principais átomos dos ligantes participantes da coordenação com o íon Al(III). Foi possível verificar que de todos os ligantes estudados, apenas quatro se encontram distantes das respectivas curvas, a Cis, a Hcis, o MIDA e o NTA, fato devido às diferenças nas estruturas dos compostos ou nos átomos pelos quais se dá a coordenação.

Para a Cis e a Hcis a presença de enxofre em posição de sítio coordenativo possível (sulfidril livre) presente na estrutura diferencia-os dos demais aminoácidos da reta dos bidentados.

Já no caso do MIDA, estudos de RMN de ^{13}C corroboraram que embora este se comporte como bidentado, a coordenação ocorre através dos átomos de oxigênios dos carboxilatos, e não pelos átomos de oxigênio e de nitrogênio.

No que tange ao NTA, a variação notada incide porque este atua como tetradentado por meio dos três átomos de oxigênio das carboxilas e pelo átomo de

nitrogênio da amina, diferentemente dos outros ligantes da reta dos tetradentados em que a coordenação ocorre através de dois oxigênios e dois nitrogênios.

As análises por espectroscopia Raman no pH inicial (pH ~ 3,0) da mistura de soluções 0,5 mol.L⁻¹ de íon Al(III) e de aminoácidos sulfurados confirmaram o que já havia sido sugerido pelo cálculo das constantes, que os ligantes Met, Cis e Hcis agem como bidentados ligando-se pelos átomos de oxigênio dos grupos carboxilato e pelos átomos de nitrogênio dos grupos amina. A Pen atua como tridentada ligando-se pelos oxigênio, nitrogênio e enxofre, respectivamente, dos grupos carboxilato, amina e sulfidril.

Já as análises por espectroscopia Raman no pH ~ 4,0 da mistura de soluções 0,5 mol.L⁻¹ de íon Al(III) e dos grupos fosfatados mostraram que o ligante PCr apresenta-se tridentado coordenando-se pelos átomos de oxigênio do grupamento fosfato, de oxigênio do grupamento carboxilato e de nitrogênio do grupamento guanidino. O ATP atua como bidentado, sugerindo-se que isto ocorra através dos átomos de oxigênios dos fosfatos terminais β e γ .

Os valores dos cálculos *ab initio* para frequência Raman com a aplicação da teoria do funcional de densidade com o funcional B3LYP e a base 6-311G para os cátions complexos em questão estão em acordo com os valores experimentais dos espectros Raman na região de 3500 a 100 cm⁻¹ e ratificaram, para cada ligante, os átomos pelos quais ocorrem as coordenações com o Al(III).

Através dos cálculos teóricos foi possível identificar com maior precisão os modos vibracionais existentes nas moléculas e as deformações dos esqueletos estruturais.

Com respeito à geometria molecular, os dados estruturais obtidos pelo procedimento DFT: B3LYP/6-311G confirmaram a suposição de que as estruturas dos complexos com os aminoácidos sulfurados e com o ATP são octaédricas distorcidas, haja vista que os ligantes não organizavam-se simetricamente ao redor do íon metálico após os cálculos de otimizações estruturais.

Apenas no complexo com a PCr houve um comportamento distinto. Esta apresentou uma estrutura tetraédrica distorcida, porque, embora existissem quatro átomos doadores, o átomo central não assumia o centro de um tetraedro regular.

Em relação à formação de anéis com o íon metálico nos esqueletos estruturais, nos caso dos ligantes Met, Cis e Hcis formaram-se anéis de cinco membros. Na Pen houve a constituição de dois anéis de cinco membros. No ATP

houve a formação de um anel de seis membros. Na PCr, constituíram-se dois anéis, um de seis e outro de sete membros.

Os estudos de RMN de ^{13}C no pH inicial (pH $\sim 3,0$) da mistura de soluções $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de íon Al(III) e de aminoácidos sulfurados sugeriram que as estruturas propostas a partir do estudo potenciométrico, espectroscópico Raman e dos cálculos teóricos são possíveis, ou seja, com os ligantes Met, Cis e Hcis comportando-se como bidentados pelos grupos carboxilato e amina. E com Pen atuando como tridentada pelos grupos carboxilato, amina e sulfidrina.

As análises com RMN de ^{27}Al no pH inicial (pH $\sim 3,0$) da mistura de soluções $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de íon Al(III) e de aminoácidos sulfurados sugeriram a geometria adotada pelo centro metálico em todos os casos é a octaédrica distorcida.

Na presente dissertação, estudou-se o íon metálico Al(III) , elemento neurotóxico e que, embora seja pouco característico ao corpo humano, possui alta concentração nos cérebros dos doentes de Alzheimer.

Averiguou-se que este íon metálico pode apresentar número de coordenação quatro ou seis, apresentando, respectivamente, as estruturas tetraédricas e octaédricas, dependendo do ligante com o qual se liga.

Verificou-se também a grande diversidade do comportamento dos ligantes na complexação com o Al(III) , o que ajuda a esclarecer o embasamento químico sobre o modo como este se deposita no cérebro, que é parcamente conhecido, e auxilia a pesquisa de novos medicamentos para esta patologia, os quelantes.