

6 Conclusões

6.1 Complexos do tipo PA[ZnCl₄]

Realizou-se no presente estudo a síntese de compostos do tipo PA[ZnCl₄]. Para isso, promoveu-se a reação entre os cloridratos das poliaminas etilenodiamina, diaminopropano, diaminobutano, espermidina e espermina e o sal cloreto de zinco.

Observou-se a formação do ânion complexo [ZnCl₄]²⁻ e a interação das poliaminas através de ligações de hidrogênio. Essas ligações de cunho eletrostático ocorreram entre o hidrogênio da amina primária e o cloro do ânion tetraclorozincato (II), formando estruturas de caráter polimérico.

Todas as análises realizadas confirmaram as estruturas propostas com base na análise elementar e na espectroscopia de absorção atômica, tendo sido a difração de Raios-X a análise conclusiva do estudo. Em geral, as análises se mostraram bastante concordantes e apresentaram valores com erros em torno de 5%, ou seja, dentro do valor estabelecido como adequado para um bom grau de confiança das análises.

Os resultados da condutivimetria e da espectroscopia na região de ultravioleta-visível indicaram que a estrutura dos complexos não era mantida em solução, desfazendo, desta forma, a esfera de coordenação, bem como a ligação de hidrogênio que une a poliamina ao ânion complexo.

De acordo com os resultados, foram realizadas as seguintes propostas em relação às formulas moleculares dos complexos: tetraclorozincato de etilenodiamina – En[ZnCl₄], tetraclorozincato de etilenodiamina – En[ZnCl₄], tetraclorozincato de diaminopropano – Tn[ZnCl₄], tetraclorozincato de diaminobutano – Put[ZnCl₄], tetraclorozincato de esrpermidina – Spd[ZnCl₄] e tetraclorozincato de espermina – Spm[ZnCl₄].

6.2

Complexos do tipo $\text{PA}[\text{NiCl}_4]$

Foram sintetizados e caracterizados cinco complexos do tipo $\text{PA}[\text{NiCl}_4]$, cuja reação para a obtenção foi realizada a partir do sal cloreto de níquel hexaidratado e os cloridratos das poliaminas etilenodiamina, diaminopropano, diaminobutano, espermidina e espermina.

Os resultados experimentais mostram que os complexos de íon níquel (II) apresentam estrutura semelhante aos compostos análogos de íon zinco (II). Apesar de, neste caso, não terem sido obtidos cristais para que, através da difratometria de Raios-X, houvesse a confirmação das estruturas propostas, os valores encontrados nas análises foram bastante claros e concordantes, tornando confiáveis todas as argumentações em relação às formulas moleculares e às estruturas dos complexos.

Assim como ocorreu com os compostos do tipo $\text{PA}[\text{ZnCl}_4]$, os análogos de íon níquel (II) não mantêm a estrutura do complexo em solução aquosa. Esse fato foi observado a partir da análise dos dados da condutivimetria.

A observação do fenômeno do termocromismo durante a síntese do complexo $\text{Spd}[\text{NiCl}_4]$, ajudou a elucidar a intrigante questão em relação à coloração dos compostos obtidos. Antes do início das sínteses eram esperados compostos de coloração azul intenso, cor característica dos tetracloroniquelatos de estrutura tetraédrica, entretanto, foram obtidos complexos de coloração vermelho-alaranjado. A literatura afirma que os compostos de íon níquel (II) de coloração vermelho-alaranjado, apresentam geometria quadrado planar e que, em alguns casos, o ânion tetracloroniquelato pode exibir essa geometria e apresentar a coloração característica dessa estrutura.

Com o fenômeno do termocromismo, observou-se que durante a síntese, há a formação do ânion tetracloroniquelato (II) com geometria tetraédrica, entretanto, esta estrutura não se mantém e a geometria que se estabiliza é a quadrado planar. Infelizmente, a análise de suscetibilidade magnética, que mostraria que os compostos são quadrado planares e, portanto, diamagnéticos, não pode ser realizada devido a grande característica higroscópica dos compostos, com especial atenção ao complexo $\text{Spd}[\text{NiCl}_4]$, cuja instabilidade em relação à hidratação era tal que impossibilitou a observação das bandas dos grupamentos amino e metilênico durante a análise de infravermelho.

Após a realização da análise elementar e da espectroscopia de absorção atômica, foram propostas as fórmulas moleculares e as estruturas dos

compostos, sendo todas confirmadas pelas análises posteriores. Foram obtidos, portanto, os seguintes complexos: tetracloroniquelato de etilenodiamina – $\text{En}[\text{NiCl}_4]$, tetracloroniquelato de etilenodiamina – $\text{En}[\text{NiCl}_4]$, tetracloroniquelato de diaminopropano – $\text{Tn}[\text{NiCl}_4]$, tetracloroniquelato de diaminobutano – $\text{Put}[\text{NiCl}_4]$, tetracloroniquelato de esrpermidina – $\text{Spd}[\text{NiCl}_4]$ e tetracloroniquelato de espermina – $\text{Spm}[\text{NiCl}_4]$.

6.3

Complexos de Paládio (II) - $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)]$, $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)]$ e $[\text{Pd}_2(\text{Cl})_4(\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{N}_4)]$

Com a promoção da interação entre o íon paládio (II) e os cloridratos das poliaminas, foi possível a obtenção de três interessantes complexos. Esses compostos se apresentaram como sendo $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)]$, $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)]$ e $[\text{Pd}_2(\text{Cl})_4(\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{N}_4)]$ e apresentam o diferencial de não apresentarem as poliaminas atuando como contra-íon, conforme fora observado nos compostos de íon zinco (II) e íon níquel (II), mas sim, como ligante. Neste caso, houve a desprotonação das aminas primárias e secundárias dos ligantes e a interação destes grupamentos com o íon paládio (II).

A análise dos compostos obtidos indicou que se tratavam de dois complexos de proporção 1:1 metal/ligante e um complexo de proporção 2:1 metal/ligante. A partir da análise elementar e da análise termogravimétrica, foram propostas as fórmulas moleculares e estruturais dos complexos, obtendo-se o dicloroetilenodiaminopaládio (II), o diaminopropanodicloropaládio (II) e espermidinatetraclorodipaládio (II).

Como se tratavam de complexos pouco solúveis em água, as análises relativas ao pH, a condutivimetria e as espectroscopia na região do ultravioleta-visível não foram realizadas.

Os complexos envolvendo o íon paládio (II) e as poliaminas já foram relatados na literatura científica e muitas informações a respeito das propriedades medicinais foram encontradas. Entretanto, pouco se encontrou quanto às propriedades químicas. Esse fato é interessante e pode propiciar a continuação do estudo envolvendo as poliaminas, principalmente as biológicas, e o íon paládio (II) no intuito de se obter novos complexos com possível potencial antitumoral.

Outra característica interessante dos compostos de íon paládio (II) sintetizados nesse trabalho é que a coordenação observada no estado sólido é

semelhante à coordenação observada em solução. Esse fato primeiramente indica a estabilidade dos complexos frente a hidrólise, uma vez que a estrutura não é totalmente desfeita em solução. Nesse caso, apenas os cloretos são substituídos por moléculas de água. Outro fato que pode ser evidenciado é que os complexos no estado sólido podem propiciar o aprofundamento do conhecimento a respeito da estrutura dos complexos e outras informações importantes, complementando, assim, o estudo em solução, vital para a interpretação da Química dos organismos vivos.

6.4

Considerações finais

O estudo promovido entre os complexos formados a partir da reação entre os cloridratos das poliaminas etilenodiamina, diaminopropano, diaminobutano, espermidina e espermina e os sais cloreto de zinco, cloreto de níquel hexaidratado e cloreto de paládio forneceram bons resultados para a comparação da ação das poliaminas, no que tange a interação dessas moléculas com ânions com diferentes geometrias e íons metálicos. *In vivo*, as poliaminas permanecem predominantemente na forma protonada devido ao pH fisiológico, próximo a 7. Essa característica faz com que essas moléculas se liguem preferencialmente a ânions, evidenciando, desta maneira, a importância do presente estudo, bem como a ênfase nas ligações de hidrogênio presentes nos complexos do tipo poliamina[ZnCl₄] e poliamina[NiCl₄].

O estudo também propiciou uma interessante revisão sobre a geometria que cada íon metálico utilizado pode atribuir à estrutura dos complexos. Como era esperado e conforme foi confirmado com os resultados da difratometria de Raios-X, os complexos de zinco (II) apresentaram geometria tetraédrica. Os complexos de paládio (II) exibem geometria quadrado planar, estrutura característica dos compostos dos íons metálicos de configuração eletrônica d⁸. Os complexos de níquel (II), entretanto, não se apresentaram conforme o esperado. Neste caso, acredita-se que a geometria tetraédrica característica dos ânions complexos tetracloroniquelatos (II) não seja mantida e a estrutura estabilizada seja a quadrado planar. Essas considerações foram baseadas no fenômeno do termocromismo observado e em conclusões semelhantes encontradas na literatura para compostos de estrutura similar.

As propriedades químicas elencadas nesse estudo relativas aos complexos envolvendo íon paládio (II) e poliaminas podem ajudar no entendimento das propriedades farmacológicas dos mesmos. O potencial destes compostos no tratamento do câncer é algo já evidenciado na literatura, entretanto, o número de complexos, desta série, testados *in vitro* ainda é pequena, o que torna o estudo necessário e atual.

Conclui-se, portanto, que o estudo aprofundado a respeito da composição, estrutura, formas de interação e estabilidade dos complexos formados entre os íons metálicos e as moléculas biologicamente ativas é bastante interessante e necessário para que haja uma melhor compreensão a respeito da atividade biológica desses compostos. O entendimento das interações entre os íons metais e as moléculas de interesse biológico, bem como destas moléculas com outras fisiologicamente importantes, permite melhor avaliar a função ou o efeito dos complexos no organismo e, pode-se, com isso, sugerir formas de potencializar, inibir ou mesmo compreender a sua atuação.