

10 Conclusão

Neste trabalho foram estudados os complexos binários formados entre o íon Cu(II) com as poliaminas putrescina e spermina e a fosfocreatina, e os complexos binários formados entre o íon Zn(II) com etilenodiamina, 1,3 diaminopropano, putrescina, espermidina, espermina, a fosfocreatina e o ATP. Também foram estudados os complexos ternários formados entre os íons Cu(II) e Zn(II) com as poliaminas (en, tn, Put, Spd e Spm) e a PCr, além dos complexos formados entre o íon Zn(II) com as poliaminas (en, tn, Put, Spd e Spm) e o ATP.

Os valores obtidos para as constantes de estabilidade ($\log\beta$ ML) para os complexos binários de Cu(II) com as poliaminas foram maiores do que os valores para os complexos de Zn(II), o que já era esperado. Além disso, comportamentos diferentes de algumas poliaminas são observados. No sistema Cu(II):Put, o ligante se comporta como ligante bidentado, enquanto que no sistema Zn(II):Put, o ligante se comporta como ligante monodentado. No sistema Cu(II):Spm, o ligante se comporta como ligante tetradentado, enquanto que no sistema Zn(II):Spm, o ligante se comporta como ligante tridentado. Para as demais poliaminas os ligantes possuem o mesmo comportamento para os dois íons.

Os valores obtidos para as constantes de estabilidade ($\log\beta$ ML) para os complexos binários de Cu(II) [47] e Zn(II) com PCr são similares, sendo o valor da constante ZnPCr um pouco mais baixo. Pela distribuição de espécies em função do pH observa-se comportamento similar entre os dois sistemas. Em ambos os sistemas são as espécies protonadas e os íons livres que predominam no começo da titulação e as espécies hidrolisadas começam a se formar em pH fisiológico e depois são as espécies predominantes. A coordenação da PCr em ambos os complexos é a mesma. Através da técnica de potenciometria, foi sugerido que a PCr assumiria um comportamento bidentado com ambos ligantes. Porém somente através das técnicas de espectroscopia Raman, cálculo do mínimo de energia de formação global e RMN, é que a coordenação da PCr com ambos os íons, pelo

nitrogênio do grupamento guanidino e pelo oxigênio do grupamento fosfato, pode ser confirmada.

Através das técnicas de potenciometria e espectroscopia Raman para o complexo formado pelo ATP e o íon Zn(II) sugerimos que a coordenação deve ser bidentada através dos grupamentos fosfatos β e γ , e uma interação através de uma ponte de água deve ocorrer entre o íon e o grupamento adenina do ATP.

A coordenação dos ligantes fosfatados (PCr e ATP) não é alterada nos complexos ternários estudados neste trabalho. As poliaminas se comportam nos complexos ternários como ligantes bidentados, com exceção da Put nos sistemas com Zn(II).

A partir dos gráficos de distribuição de espécies em função do pH para os sistemas ternários estudados, observamos que nos sistemas com a PCr para ambos os íons, as espécies protonadas dos sistemas ternários aparecem em pH fisiológico, em maiores ou menores concentrações dependendo do íon ou da poliamina. Todas as titulações, dos sistemas binários e ternário com PCr, em geral começam em pH semelhante. Para os sistemas com ATP, é observado que a espécie predominante em pH fisiológico é a espécie do complexo binário ZnATP, com exceção do sistema Zn:ATP:Put, que é a espécie protonada do complexo ternário que é predominante nesse pH. Para esses sistemas, as titulações do sistema ternário começam em pH semelhante ao pH em que a titulação do sistema Zn:ATP começa. Tal comportamento ocorre, pois embora os complexos binários Zn:PA sejam mais estáveis do que o complexo Zn:ATP, estas poliaminas ainda se encontram protonadas em valores de pH baixos e o ATP está disponível para complexar.

Comparando-se os valores de $\log \beta$ (MLaLb) dos complexos ternários com os binários correspondentes, tanto nos complexos com PCr quanto nos complexos com ATP, verifica-se que quando as poliaminas estão protonadas, ocorre um fator que causa uma estabilização adicional aos complexos. Essa estabilização pode ser devido a uma interação que ocorre entre os ligantes nos complexos formados. Nos complexos de Cu(II) e Zn(II) com PCr essa interação também é sugerida nos sistemas em que a poliamina está desprotonada porém um átomo de nitrogênio deve estar não coordenado ao íon e está livre para interagir com o átomo de oxigênio não coordenado da PCr. Esse comportamento é observado com as

poliaminas Spd (triamina), Spm (tetramina), para ambos os íons, e Put no complexo com Zn(II) em que se comporta como ligante monodentado.

Neste trabalho, que envolveu dois íons metálicos, cinco diferentes poliaminas e dois compostos fosfatados diferentes, pode-se verificar que a estabilidade dos complexos formados por esses íons é bem diversa, assim como a estabilidade também depende do composto fosfatado e da poliamina no complexo. Verifica-se que os complexos ternários formados com a PCr são mais estáveis, e sendo a coordenação pelo grupamento fosfato, este grupo não está disponível para a reconstituição da molécula de ATP, podendo ocorrer uma diminuição ou esgotamento de ATP no organismo. No cérebro, pode contribuir para a ocorrência de doenças neurais. Já os complexos ternários formados com o ATP são bem menos estáveis que os complexos ternários com a PCr, como já era esperado, pois a interação das poliaminas e o ATP é bem mais fraca do que a interação entre as poliaminas e a PCr. Observa-se também que a espécie predominante em pH fisiológico é a espécie binária ZnATP. Sendo a coordenação bidentada do ATP ao Zn(II), o complexo permanece com carga negativa, com disponibilidade para interagir com uma molécula com carga positiva no organismo.