

7

Resultados e discussão dos sistemas Cu(II):PCr:PA

7.1

Potenciometria

7.1.1

Sistemas binários – Cu(II):L

Alguns sistemas binários de cobre já foram previamente estudados e publicados por Silva J. *et al* [3], Silva A. M. *et al* [47] e por Lomozik L. *et al* [5,57]. A fim de obter todos os dados nas mesmas condições experimentais, alguns sistemas foram recalculados. Os complexos formados pelo Cu(II) e os ligantes etilenodiamina, 1,3 diaminopropano, espermidina e fosfocreatina, já foram estudados anteriormente em nossos laboratórios estando nas condições experimentais desejadas [3,47]. Os resultados foram utilizados no presente trabalho. Os sistemas Cu(II):Put e Cu(II):Spm, já foram estudados por Lomozik *et al* [5,57] e foram recalculados a partir do programa de computador HYPERQUAD [85] e as curvas de validação e de distribuição de espécies em função do pH obtidos a partir do programa HYSS [88]. Os valores obtidos estão de acordo com os dados encontrados na literatura.

Os valores das constantes de formação dos complexos binários são importantes pois participam dos cálculos das constantes de formação dos complexos ternários, além de serem fundamentais para avaliar a estabilidade do complexo ternário formado.

As figuras 10 (a e b) e 11(a e b) representam as curvas de titulação potenciométrica e as curvas de validação dos cálculos dos sistemas Cu:Put 1:1 e Cu:Spm 1:1, respectivamente.

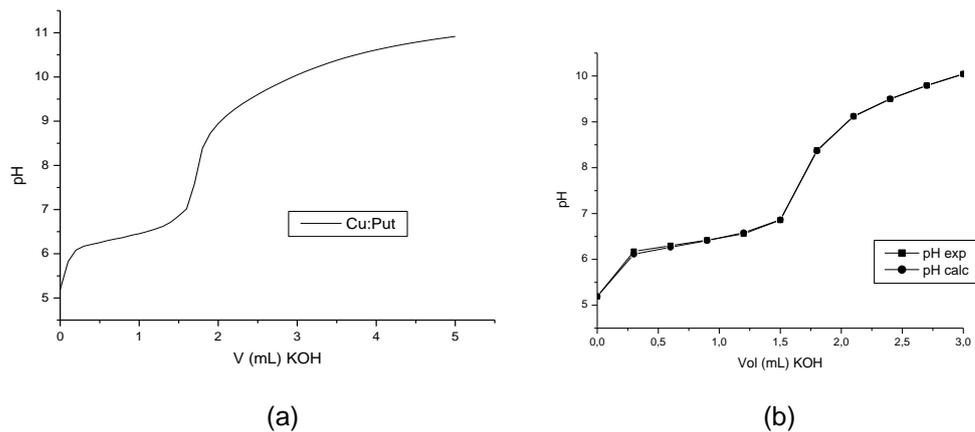


Figura 10 – Curva de titulação potenciométrica (a) e validação (b) do sistema Cu:Put

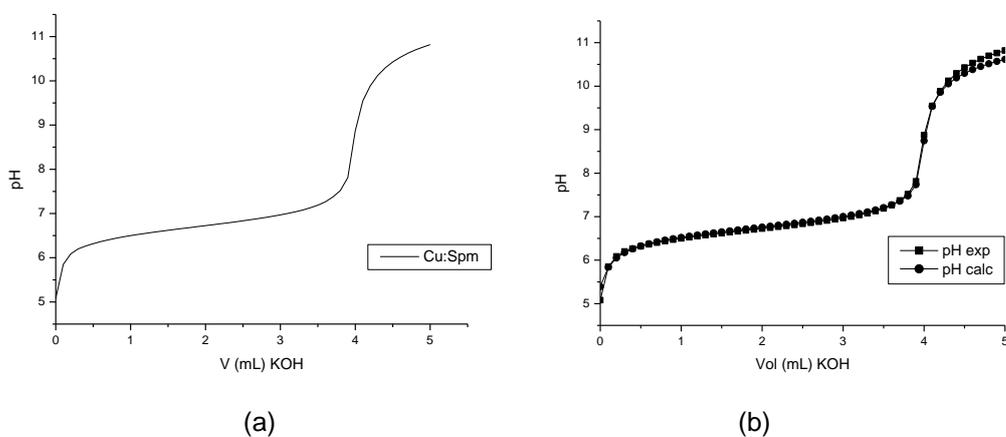


Figura 11 – Curva de titulação potenciométrica (a) e validação (b) do sistema Cu:Spm

Na Tabela 7, são apresentados os logaritmos das constantes de formação dos sistemas binários: Cu(II):L (en, tn, Put, Spd, Spm, e PCr).

Tabela 7 – Logaritmos das constantes de formação ($\log \beta$) dos complexos binários Cu:L

Espécies	$\log \beta$	Referência
Cu ^{en}		10,47*
Cu ^{en} (OH)		4,06*
Cu ^{tn}		9,85*
Cu ^{Htn}		15,64*
Cu ^{tn} (OH)		2,10*
CuPut	8,83 ± 0,01	8,62**
CuHPut	14,41 ± 0,11	
CuPut(OH)	-0,63 ± 0,02	
CuPut(OH) ₂	-11,27 ± 0,06	
CuSpd		11,89*
CuHSpd		19,58*
CuSpd(OH)		2,66*
CuSpm	14,86 ± 0,01	14,44***
CuHSpm	21,32 ± 0,04	20,4***
CuH ₂ Spm	27,64 ± 0,07	27,63***
CuH ₃ Spm	34,71 ± 0,07	
CuSpm(OH)	3,04 ± 0,11	
CuPCr		7,89****
CuHPCr		14,41****
CuPCr(OH)		1,97****

* calculados por Silva J. *et al* [3]

** calculado por Lomozik L. *et al* [5,97]

*** calculado por Lomozik L. *et al* [5]

**** calculados por Silva A. *et al* [47]

Os diagramas de distribuição de espécies do sistemas Cu:Put e Cu:Spm se encontram nas figuras 12 e 13, respectivamente.

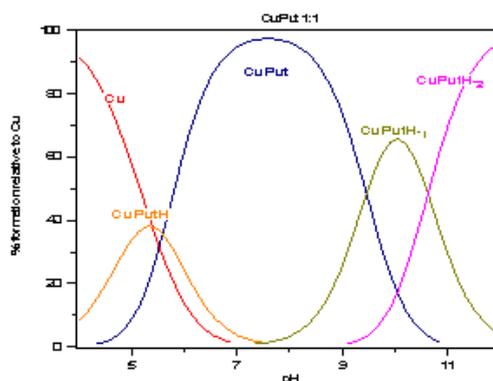


Figura 12 – Distribuição de espécie em função do pH para o sistema Cu:Put (1:1)

No caso do sistema Cu:Put, figura 12, a espécie predominante em pH fisiológico é a espécie CuPut que começa a se formar em pH em torno de 5,2 e predomina até pH 9 onde começam a surgir as espécies hidrolisadas CuPut(OH) e CuPut(OH)₂. Em torno de pH 5,8, observa-se a coexistência da espécie CuPut e da espécie protonada CuHPut, ambas presentes em percentual em torno de 40%. Neste pH encontra-se também, em menor percentagem, o íon cobre livre. Em torno de pH 9,5, onde ocorre a segunda desprotonação da putrescina,

observa-se a coexistência da espécie CuPut e da espécie hidrolisada CuPut(OH), ambas presentes em percentual em torno de 50%.

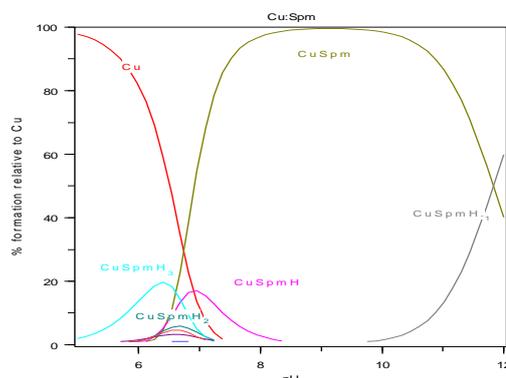


Figura 13 – Distribuição de espécie em função do pH para o sistema Cu:Spm (1:1)

No caso do sistema Cu:Spm, figura 13, em pH fisiológico coexistem diversas espécies, as espécies protonadas CuHSpm, CuH₂Spm e CuH₃Spm e a espécie CuSpm. Observa-se que quando a espécie CuSpm começa a se formar, as espécies protonadas começam a desaparecer. Na faixa de pH 8,0 e 11, onde ocorre a desprotonação da espermina, observa-se a predominância total da espécie CuSpm.

A partir dos valores das constantes de formação dos complexos binários encontrados para cada sistema é possível fazer uma comparação da estabilidade dos complexos formados com estes ligantes. Na tabela 8 estão tabelados as constantes CuL de formação dos complexos binários.

Tabela 8 – Avaliação da estabilidade dos complexos de cobre(II) com os ligantes nos complexos binários

Espécie CuL	Log β
CuPCr	7,89
CuPut	8,83
Cutn	9,85
Cuen	10,47
CuSpd	11,89
CuSpm	14,87

A partir da tabela 8, pode-se observar uma estabilidade maior do composto de cobre com a espermina e uma estabilidade menor do composto de cobre com a fosfocreatina.

Uma das formas possíveis de coordenação para o complexo entre PCr e Cu(II) é através do oxigênio do grupamento fosfato e do nitrogênio do grupamento amino por serem estes os sítios mais básicos e pela grande afinidade do íon cobre pelo nitrogênio. A possibilidade da coordenação pelo carboxilato e pelo grupo amino também deve ser considerada. Já a coordenação

pelo carboxilato e pelo grupamento fosfato é pouco provável tanto pela formação de um anel de 9 membros quanto pela menor afinidade do íon Cu(II) com átomos de oxigênio do que com átomos de nitrogênio. Já a PCr atuando como tridentada, apesar de potencialmente possível, não é sugerido pelo baixo valor da constante se a compararmos com o valor de $\text{Log}\beta_{\text{ML}}$ (9,38) da fosfoserina e cobre onde é indicada a coordenação pelos grupos fosfato, carboxilato e amino [47].

As três diaminas en, tn e Put possuem 2 átomos de nitrogênio como doadores de elétrons para o cobre. Assim as diaminas podem se comportar como bidentadas. Observa-se que a espécie mais estável é a Cuen, onde deve ser formado um anel de 5 membros. A espécie Cutn é um pouco menos estável, possivelmente formando anel de 6 membros. Observando o valor da espécie CuPut podemos sugerir que essa diamina se comporta como bidentada, porém forma complexo menos estável que com a en e tn, pois forma anel de 7 membros desfavorecendo a estabilidade da espécie [3].

O valor da constante de formação da espécie CuSpd, sugere que a poliamina se comporte como tridentada, entretanto a formação de um anel de 7 membros desfavorece a estabilidade da espécie [3].

O valor da constante CuSpm e a única inflexão, em torno de 4 mL, observado na curva de titulação do sistema Cu(II):Spm, sugere que a poliamina se comporta como tetradentada. Em complexos de íons metálicos e Spm, essa poliamina se comporta como dois fragmentos $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ independentes, separados por uma longa cadeia de metileno [5,57]. Observamos que este complexo é o mais estável, embora a estabilidade seja comprometida pela formação de um anel de sete membros.

7.1.2

Sistemas ternários - Cu:PCr:PA

Os sistemas foram estudados por titulação potenciométrica na proporção Cu:PCr:PA (en, tn, Put, Spd, Spm), na razão 1:1:1. Todos os cálculos para a obtenção dos logaritmos das constantes de formação dos ligantes realizados nos trabalhos foram feitos a partir do programa de computador HYPERQUAD [85] e as curvas de validação e de distribuição de espécies em função do pH a partir do programa HYSS [88].

Na figura 14 estão representadas as titulações para os sistemas ternários Cu:PCr:PA. A seguir cada sistema será discutido individualmente.

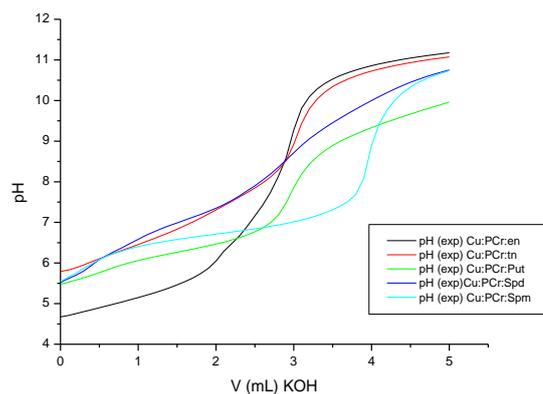


Figura 14 – Curvas de Titulação potenciométrica dos sistemas ternários Cu:PCr:PA (PA= en, tn, Put, Spd, Spm) (1:1:1)

7.1.2.a

Sistema Cu:PCr:en

A figura 15 apresenta conjuntamente as curvas de titulação potenciométrica para os sistemas binários Cu:PCr e Cu:en e sistema ternário Cu:PCr:en. Na Tabela 9, são apresentados os logaritmos das constantes de formação do complexo ternário do sistema Cu:PCr:en calculados.

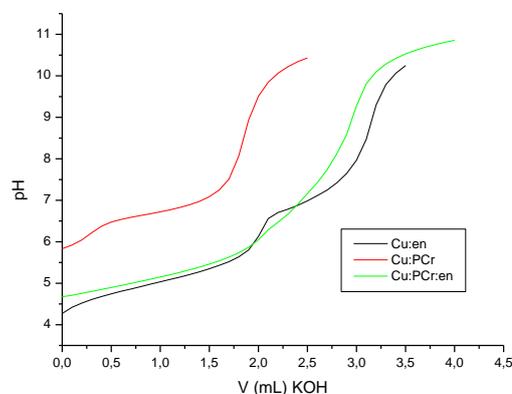


Figura 15 – Curvas de Titulação potenciométrica dos sistemas binários Cu:en (1:1) e Cu:PCr (1:1) e do sistema ternário Cu:PCr:en (1:1:1)

Tabela 9 - Logaritmos das constantes de formação ($\log \beta$) das espécies para o sistema ternário Cu:PCr:en

Espécies	$\log \beta$
CuPCren	$17,94 \pm 0,05$
CuPCrenH	$23,81 \pm 0,08$

As curvas de validação entre as constantes de formação calculadas e a curva de titulação potenciométrica obtida experimentalmente, e a curva de

distribuição de espécie em função do pH, estão representadas pelas figuras 16 e 17, respectivamente.

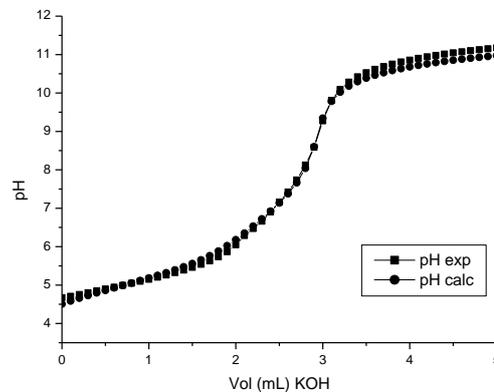


Figura 16 – Curva de validação do sistema ternário Cu:PCr:en (1:1:1)

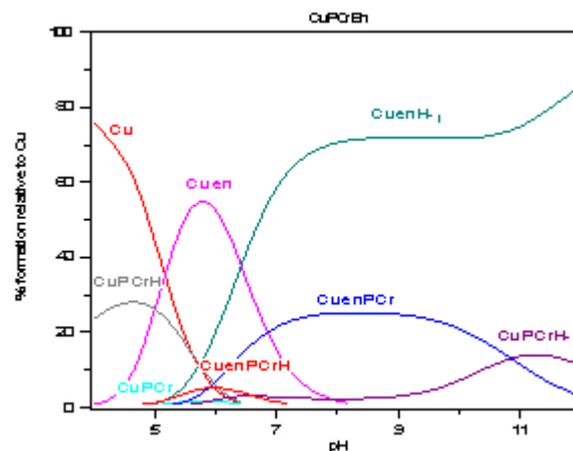


Figura 17 – Distribuição de espécies do sistema ternário Cu:PCr:en (1:1:1)

Pela figura 15, observa-se que a curva de titulação do sistema ternário começa em pH similar ao pH do começo da curva do sistema binário Cu:en.

A curva de validação, figura 16 apresenta boa concordância, podendo-se considerar o modelo proposto, com as constantes utilizadas, adequado para representar o comportamento químico exibido pelo sistema.

No caso do sistema Cu:PCr:en, observa-se pelo diagrama de distribuição de espécies em função do pH, figura 17, que no pH fisiológico coexistem as espécie Cuen do sistema binário Cu:en e a espécie CuPCren do sistema ternário. Em concentração bem inferior, também existe a espécie protonada do complexo ternário. A partir do pH 10, onde a poliamina está totalmente desprotonada, observa-se a predominância total da espécie hidrolisada do complexo binário. Esse é o único sistema em que a espécie do sistema binário da poliamina aparece em alta concentração no começo da titulação e é a espécie predominante. Esse comportamento pode explicar o comportamento da

curva de titulação potenciométrica do sistema ternário que se inicia em pH muito semelhante ao da curva de titulação potenciométrica do sistema binário da poliamina. Sendo a etilenodiamina um típico ligante formador de quelato [5], nesse caso ela deve se coordenar com seus dois átomos de nitrogênio ao cobre(II) logo no começo da titulação. A PCr se coordenará ao Cu(II), para formar complexo ternário depois que a en já estiver totalmente coordenada.

7.1.2.b Sistema Cu:PCr:tn

Na figura 18 é apresentado conjuntamente as curvas de titulação potenciométrica para os sistemas binários Cu:PCr e Cu:tn e sistema ternário Cu:PCr:tn. Na Tabela 10, são apresentados os logaritmos das constantes de formação do complexo ternário do sistema Cu:PCr:tn calculados.

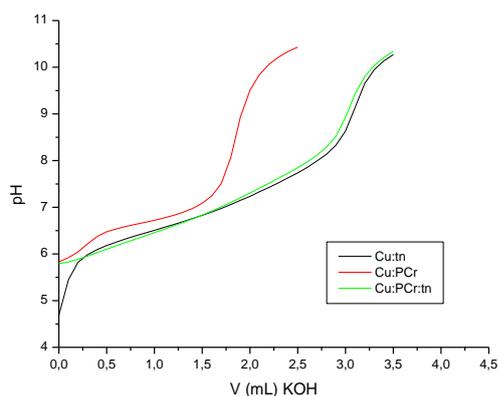


Figura 18– Curvas de Titulação potenciométrica do sistemas binários Cu:tn e Cu:PCr e do sistema ternário Cu:PCr:tn (1:1:1)

Tabela 10 -Logaritmos das constantes de formação ($\log \beta$) das espécies para o sistema ternário Cu:PCr:tn

Espécies	$\log \beta$
CuPCrtn	$17,63 \pm 0,03$
CuPCrtnH	$25,46 \pm 0,03$

As curva de validação entre as constantes de formação calculadas e a curva de titulação potenciométrica obtida experimentalmente, e a curva de distribuição de espécie em função do pH, estão representadas pelas figuras 19 e 20, respectivamente.

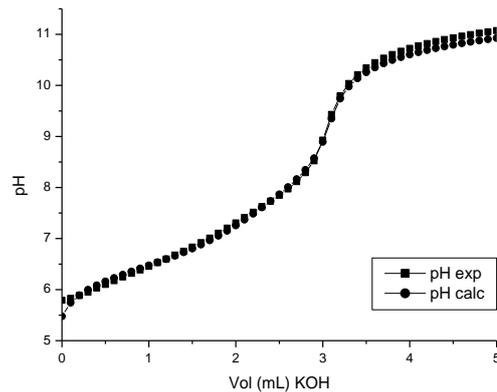


Figura 19 – Curva de validação do sistema ternário Cu:PCr:tn (1:1:1)

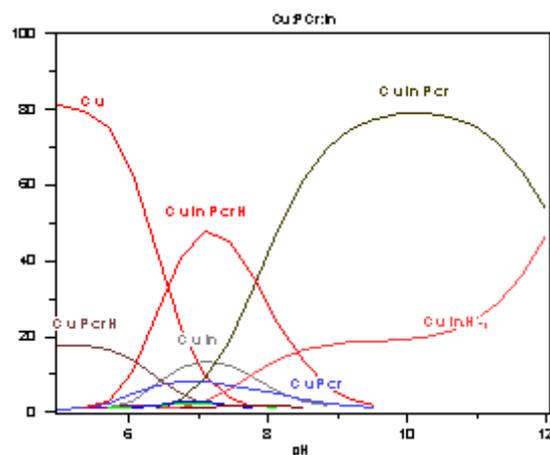


Figura 20 – Distribuição de espécies do sistema ternário Cu:PCr:tn (1:1:1)

Pela figura 18, observa-se que a curva de titulação do sistema ternário começa em pH similar ao pH do começo da curva do sistema binário Cu:PCr, diferenciando-se assim do sistema Cu:PCr:en. De fato as duas curvas de distribuição de espécies diferem entre si.

A curva de validação, figura 19 apresenta boa concordância, podendo-se considerar o modelo proposto, com as constantes utilizadas, adequado para representar o comportamento químico exibido pelo sistema.

No caso do sistema Cu:PCr:tn, figura 20, no pH fisiológico coexistem diversas espécies dos sistemas binários e ternário. Porém a espécie predominante nesse pH é a espécie protonada do complexo ternário. A espécie do complexo binário da poliamina não aparece em grande concentração no começo da titulação, como no sistema Cu:PCr:en. Em pH mais elevado a predominância é da espécie desprotonada, CuPCrtn do complexo ternário.

7.1.2.c Sistema Cu:PCr:Put

Na figura 21 é apresentado conjuntamente as curvas de titulação potenciométrica para os sistemas binários Cu:PCr e Cu:Put e sistema ternário Cu:PCr:Put. Na Tabela 11, são apresentados os logaritmos das constantes de formação do complexo ternário do sistema Cu:PCr:Put calculados.

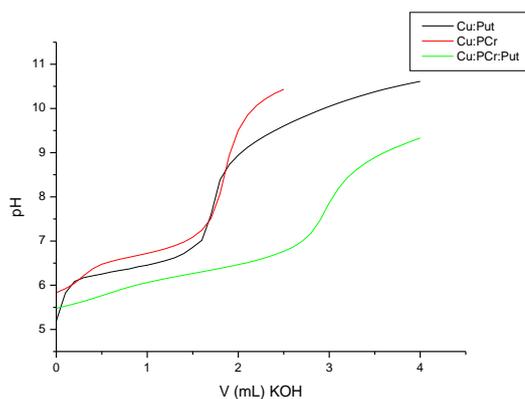


Figura 21– Curvas de Titulação potenciométrica dos sistemas binários Cu:Put e Cu:PCr e do sistema ternário Cu:PCr:Put (1:1:1)

Tabela 11 - Logaritmos das constantes de formação ($\log \beta$) das espécies para o sistema ternário Cu:PCr:Put

Espécie	Log β
CuPCrPut	$16,58 \pm 0,07$
CuPCrPutH	$22,98 \pm 0,08$
CuPCrPutH-1	$7,77 \pm 0,08$
CuPCrPutH-2	$-1,58 \pm 0,06$

As curva de validação entre as constantes de formação calculadas e a curva de titulação potenciométrica obtida experimentalmente, e a curva de distribuição de espécie em função do pH, estão representadas pelas figuras 22 e 23, respectivamente.

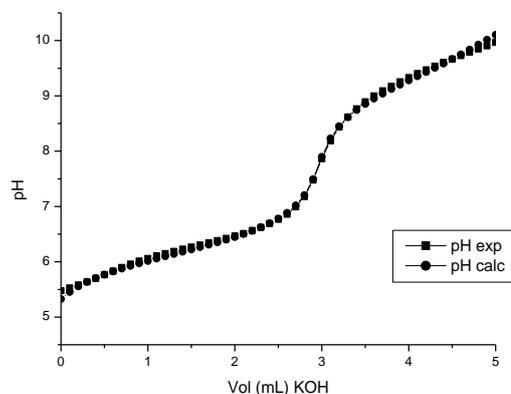


Figura 22 – Curva de validação do sistema ternário Cu:PCr:Put 1:1:1

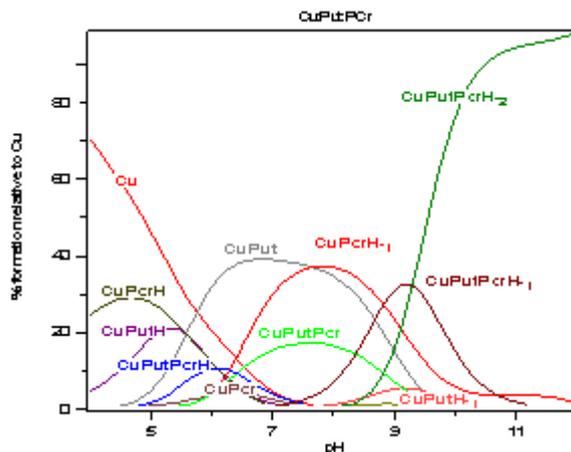


Figura 23 – Distribuição de espécies do sistema ternário Cu:PCr:Put 1:1:1

Pela figura 21, observa-se que a curva de titulação do sistema ternário começa em pH similar ao pH do começo das curvas dos sistemas binários.

A curva de validação, figura 22 apresenta boa concordância, podendo-se considerar o modelo proposto, com as constantes utilizadas, adequado para representar o comportamento químico exibido pelo sistema.

Observa-se, através da figura 23, que em pH 5 há predominância do íon Cu(II) livre. Em pH em torno de 6,8, onde a putrescina inicia a primeira desprotonação, as espécies CuPut e CuPcrPut começam a aparecer, sendo que a predominância é da espécie binária do Cu(II) com a Put. A espécie protonada do complexo ternário aparece somente no pH fisiológico e em pequena concentração. Em pH acima de 9, onde a putrescina deve estar totalmente desprotonada, encontram-se somente as espécies hidrolisadas do complexo ternário e dos sistemas binários.

7.1.2.d Sistema Cu:PCr:Spd

Na figura 24 é apresentado conjuntamente as curvas de titulação potenciométrica para os sistemas binários Cu:PCr e Cu:Spd e sistema ternário Cu:PCr:Spd. Na Tabela 12, são apresentados os logaritmos das constantes de formação do complexo ternário do sistema Cu:PCr:Spd calculados.

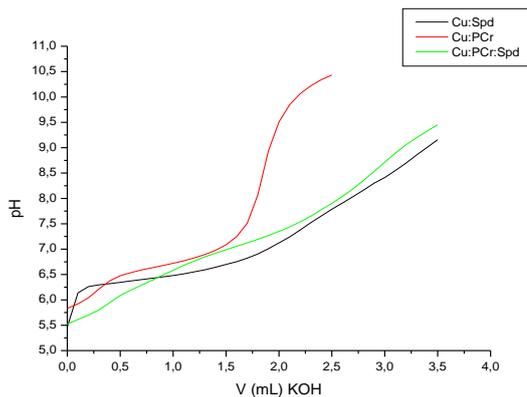


Figura 24 – Curvas de Titulação potenciométrica dos sistemas binários Cu:Spd e Cu:PCr e do sistema ternário Cu:PCr:Spd (1:1:1)

Tabela 12 - Logaritmos das constantes de formação ($\log \beta$) das espécies para o sistema ternário Cu:Spd:PCr

Espécies	$\log \beta$
CuPCrSpd	$21,22 \pm 0,08$
CuPCrSpdH	$29,26 \pm 0,11$
CuPCrSpdH ₂	$36,27 \pm 0,03$
CuPCrSpdH _{.1}	$10,60 \pm 0,03$

As curva de validação entre as constantes de formação calculadas e a curva de titulação potenciométrica obtida experimentalmente, e a curva de distribuição de espécie em função do pH, estão representadas pelas figuras 25 e 26, respectivamente.

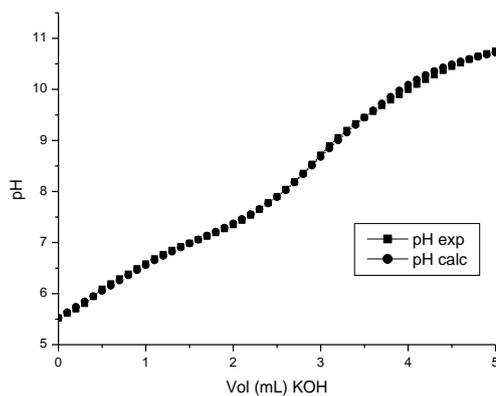


Figura 25 – Curva de validação do sistema ternário Cu:PCr:Spd (1:1:1)

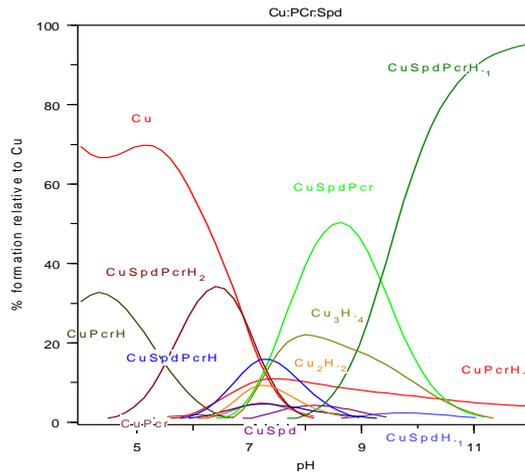


Figura 26 – Distribuição de espécies do sistema ternário Cu:PCr:Spd (1:1:1)

Pela figura 24, observa-se que a curva de titulação do sistema ternário começa em pH similar ao pH do começo das curvas dos sistemas binários.

A curva de validação, figura 25 apresenta boa concordância, podendo-se considerar o modelo proposto, com as constantes utilizadas, adequado para representar o comportamento químico exibido pelo sistema.

Através da figura 26, observa-se no começo da titulação, uma grande quantidade de íon Cu(II) livre, juntamente com pequenas porções das espécies do Cu(II) com fosfocreatina. Porém em pH baixo já começam a se formar as espécies protonadas do complexo ternário. A espécie predominante em pH fisiológico é a espécie protonada do complexo ternário, e em torno deste pH começa a se formar a espécie CuPCrSpd, sendo que esta é predominante em pH em torno de 8,5. Em pH elevado a espécie predominante é a espécie hidrolisada do complexo ternário. Em pH fisiológico, várias espécies coexistem.

7.1.2.e

Sistema Cu:PCr:Spm

Na figura 27 é apresentado conjuntamente as curvas de titulação potenciométrica para os sistemas binários Cu:PCr e Cu:Spm e sistema ternário Cu:PCr:Spm. Na Tabela 13, são apresentados os logaritmos das constantes de formação do complexo ternário do sistema Cu:PCr:Spm calculados.

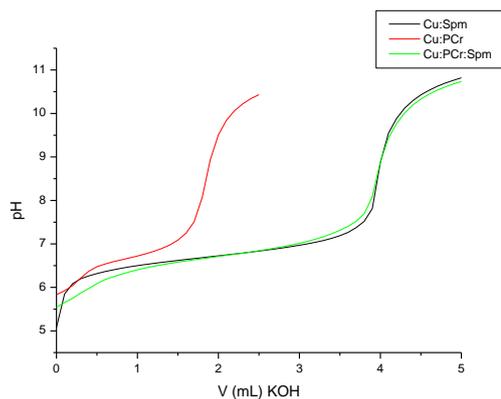


Figura 27– Curvas de Titulação potenciométrica dos sistemas binários Cu:Spm e Cu:PCr e do sistema ternário Cu:PCr:Spm (1:1:1)

Tabela 13 -Logaritmos das constantes de formação ($\log \beta$) das espécies para o sistema ternário Cu:PCr:Spm

Espécie	Log β
CuPCrSpm	25,31±0,03
CuPCrSpmH	32,25±0,04
CuPCrSpmH ₂	38,34±0,05
CuPCrSpmH ₃	45,75±0,04

As curva de validação entre as constantes de formação calculadas e a curva de titulação potenciométrica obtida experimentalmente, e a curva de distribuição de espécie em função do pH, estão representadas pelas figuras 28 e 29, respectivamente.

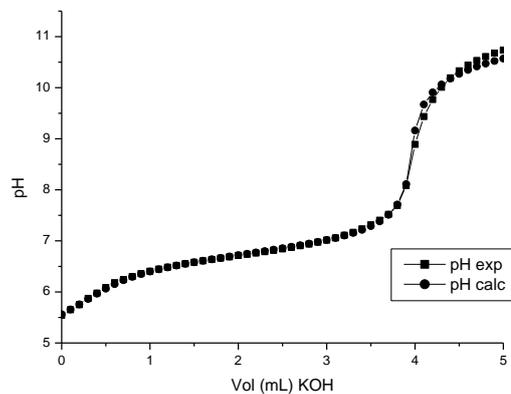


Figura 28– Curva de validação do sistema ternário Cu:PCr:Spm (1:1:1)

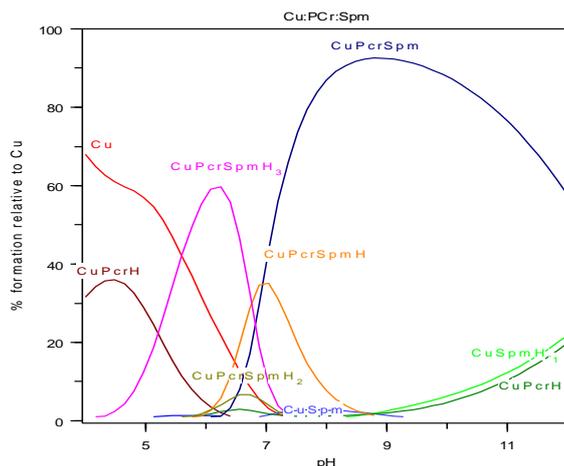


Figura 29 – Distribuição de espécies do sistema ternário Cu:PCr:Spm (1:1:1)

Pela figura 27, observa-se que a curva de titulação do sistema ternário começa em pH similar ao pH do começo das curvas dos sistemas binários.

A curva de validação, figura 28 apresenta boa concordância, podendo-se considerar o modelo proposto, com as constantes utilizadas, adequado para representar o comportamento químico exibido pelo sistema.

Através da figura 29, observa-se uma grande predominância da espécie CuPCrSpm a partir do pH em torno de 8,0 até pH em torno de 11,0. A espécie começa a se formar em pH fisiológico, onde coexiste com espécies protonadas do complexo ternário.

7.1.3

Análise geral dos resultados de potenciometria para os sistemas Cu:PCr:PA

Observando as curvas de titulação dos sistemas Cu:PCr:PA (PA= en, tn, Put, Spd e Spm), verificamos que estas começam em um valor de pH intermediário em relação às curvas dos sistemas binários, sendo a titulação do complexo ternário Cu:PCr:en a única que começa em valor de pH mais baixo e bem próximo do começo da titulação do sistema binário da poliamina. A partir dos diagramas de distribuições de espécies, realizados em função do íon Cu(II), observamos que no início das titulações dos complexos ternários, são as espécies protonadas dos sistemas binários que aparecem em maior proporção. O sistema Cu:PCr:en, é o único em que a espécie desprotonada do sistema binário da poliamina aparece em predominância no começo da titulação. As espécies binárias das poliaminas Spd e Spm praticamente são inexistentes nos

sistemas. As espécies binárias das diaminas (en, tn e Put) ainda aparecem em concentração relevante na faixa de pH 6-8.

Os complexos ternários são estabilizados por vários fatores, inclusive através de interações ligante-ligante [4]. A avaliação da estabilidade dos complexos ternários bem como a possível interação entre os ligantes pode ser feita a partir da equação a seguir:

$$\Delta \log K = \log \beta_{MLaLb} - (\log \beta_{MLa} + \log \beta_{MLb}) \quad [2]$$

O parâmetro $\Delta \log K$ expressa o efeito de um ligante A na entrada de um segundo ligante B. O valor de $\Delta \log K$ deve ser positivo se ocorrer algum tipo de interação além da coordenação dos ligantes ao íon metálico, como por exemplo interações ligante-ligante. Na tabela 14 é apresentada a avaliação da estabilidade dos complexos ternários de cobre com os ligantes para espécies desprotonadas e protonadas dos complexos.

Tabela 14 – Avaliação da estabilidade dos complexos ternários de cobre com os ligantes

Espécie	$\log \beta$ (CuPCrPAHn)	$\log \beta$ (CuPAHn)+ $\log \beta$ (CuPCrHq)	$\Delta \log K$
CuPCren	17,94	18,36	-0,42
CuPCrtn	17,63	17,74	-0,11
CuPCrPut	16,58	16,72	-0,14
CuPCrSpd	22,05	19,78	2,27
CuPCrSpm	25,33	22,76	2,57
CuPCrenH	23,8	24,81	-0,99
CuPCrtnH	25,46	23,53	1,93
CuPCrPutH	22,98	22,3	0,68
CuPCrSpdH	29,26	27,47	1,79
CuPCrSpmH	32,02	29,21	2,81

Analisando os valores dos logaritmos das constantes de formação dos complexos CuPCrPA na tabela 14, pode-se verificar a seguinte ordem de estabilidade dos complexos ternários: CuPCrPut < CuPCrtn < CuPCren < CuPCrSpd < CuPCrSpm. Observando a ordem de estabilidade pode-se sugerir que quanto maior o número de átomos de nitrogênio possui a poliamina maior será sua estabilidade nos complexos ternários entre as poliaminas, a PCr e o cobre. Entre as diaminas é possível observar também que, como nos sistemas binários, quanto maior a cadeia carbônica entre os átomos de nitrogênio, menor será a estabilidade do complexo. Além disso, não é observado interação entre os ligantes nos complexos entre as diaminas e a PCr quando estas estão desprotonadas. Nos complexos entre a Spd e Spm, triamina e tetramina respectivamente, pode-se sugerir interação entre os nitrogênios não

coordenados das aminas e o átomo de oxigênio não coordenado da PCr, o que é um fator que causa uma estabilização adicional do complexo.

Na tabela 14 também se encontra a avaliação da estabilidade dos complexos ternários de cobre com os ligantes quando as poliaminas estão protonadas. Neste caso, verifica-se a seguinte ordem de estabilidade dos complexos ternários: $\text{CuPCrPutH} < \text{CuPCrenH} < \text{CuPCrtnH} < \text{CuPCrSpdH} < \text{CuPCrSpmH}$. É possível observar que todos os complexos, com exceção do complexo do sistema Cu:PCr:en, são mais estáveis do que os sistemas binários respectivos. Neste caso podemos sugerir que ocorre uma interação entre as poliaminas protonadas e a PCr, e essa interação deve ser uma interação eletrostática devido às cargas dos ligantes com valores opostos. Como foi sugerido anteriormente, o complexo do sistema Cu:PCr:en poderia ter um comportamento diferenciado. Não foi observado interação entre a en e a PCr na espécie protonada do complexo ternário. Não foi possível o cálculo da espécie protonada do sistema binário Cu:en [3]. O cálculo realizado nesse caso foi a soma entre a constante de formação da espécie binária desprotonada da en e a constante de formação da espécie binária protonada da PCr. A espécie protonada do complexo ternário é encontrada na faixa de pH entre 5 e 7, onde a espécie Cuen é a espécie predominante do sistema e a espécie CuPCrH também aparece. É possível que esse próton da espécie seja da PCr.

7.2 Espectrofotometria no Ultravioleta e visível

Os espectros obtidos com varredura de 100 nm a 1000 nm, das soluções dos sistemas Cu:Put, Cu:Spm, razão 1:1 e Cu:PCr:PA (PA=en, tn, Put, Spd e Spm), razão 1:1:1, se encontram no apêndice 2.

Os sistemas binários Cu:en [3], Cu:tn [3], Cu:Spd [3] e Cu:PCr [47], já foram anteriormente estudados e serão citados neste trabalho. Todas as soluções de complexo de cobre(II) estudadas neste trabalho têm coloração azulada. Nos espectros obtidos observa-se a presença de duas bandas. Uma banda é bastante intensa na região do ultravioleta (400 a 270 nm). Essa banda é relativa à transferência de carga do ligante para o metal. Observa-se também outra banda, mais larga e menos intensa na região do visível (800 a 500 nm), característica da configuração eletrônica d^9 , do íon Cu(II). Essa banda é correspondente à transição d-d (${}^2T_{2g} \leftarrow {}^2E_g$) do íon metálico e são as que serão analisadas a seguir. Os deslocamentos observados das bandas de transferência

de carga e de transição d-d, ocorreram à medida que o pH das soluções dos sistemas era aumentado através de uma titulação manual.

Segundo Pullman [99] quando átomos de oxigênio são substituídos por grupos de nitrogênio em uma geometria tetragonal fixa no íon cúprico, o comprimento de onda máximo (λ_{\max}) muda para comprimentos de onda mais curtos, o que indica a formação de complexos caracterizados por um campo ligante mais forte e neste caso a absortividade molar tende a aumentar. De maneira geral, pode-se fazer a seguinte aproximação: λ_{\max} maior ou igual a 720 nm, indica ligantes coordenado por átomos de oxigênio; λ_{\max} menor ou igual a 620 nm indica coordenação predominante por átomos de nitrogênio; e λ_{\max} entre 620 – 720, indica coordenação simultânea entre oxigênio e nitrogênio.

7.2.1 Sistemas binários

7.2.1.a Sistema Cu:Put

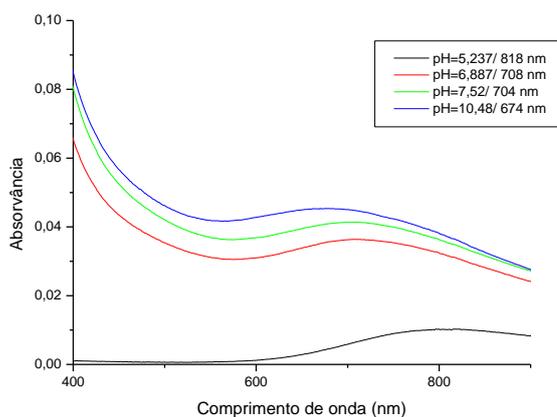


Figura 30- Espectros na região do visível em diferentes valores de pH do sistema Cu:Put

Nos espectros obtidos para o sistema binário Cu:Put, figura 30, observam-se deslocamentos da banda de transição d-d de 818 nm a 674 nm, à medida que o valor de pH aumenta.

Com o aumento do pH, o íon cobre(II) se coordena aos átomos de nitrogênio da putrescina. A coordenação é caracterizada pelo deslocamento do λ_{\max} para valores de comprimentos de onda mais curtos indicando a formação de complexos caracterizados por um campo ligante mais forte. Porém, até pH 7,52 o valor λ_{\max} (704 nm) parece indicar coordenação por somente 1 átomo de nitrogênio. A coordenação bidentada da putrescina ocorre em pH mais elevado. Os outros dois sítios de coordenação do Cu(II) são ocupados pela água.

Como podemos observar pela figura 12, gráfico de distribuição de espécies em função do pH, a espécie protonada do complexo coexiste com a espécie desprotonada do complexo até pH aproximadamente 7,5. Assim até esse pH a Put deve estar se comportando como monodentada e em pH mais elevado como ligante bidentado, comportamento observado também em Lomozik *et al* [5].

7.2.1.b Sistema Cu:Spm

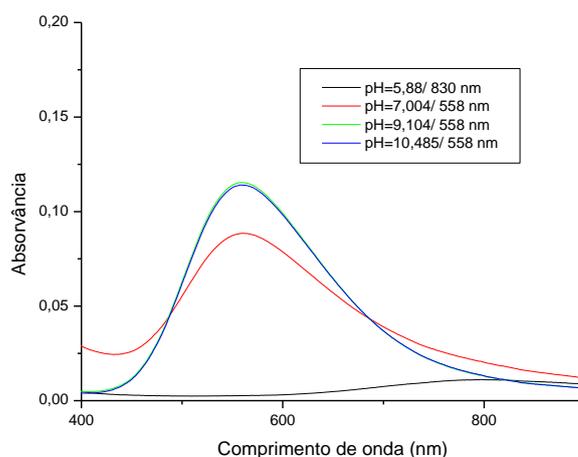


Figura 31- Espectros na região do visível em diferentes valores de pH do sistema Cu:Spm

Nos espectros da figura 31, para o sistema binário Cu:Spm observam-se deslocamentos da banda de transição d-d de 830 nm a 558 nm, à medida que o valor de pH aumenta.

Com o aumento do pH, o íon cobre(II) se coordena aos átomos de nitrogênio da spermina. A coordenação é caracterizada pelo deslocamento do λ_{\max} para valores de comprimentos de onda mais curtos indicando a formação de complexos caracterizados por um campo ligante mais forte. Neste caso, todos os sítios de coordenação do Cu(II) são ocupados pelos átomos de nitrogênio da spermina.

Podemos observar no espectro um deslocamento bastante acentuado do λ_{\max} referente ao pH 5,88 para a banda referente ao pH 7,004. Esse deslocamento se dá pela formação da espécie CuSpm, que acontece no pH 7, onde os 4 átomos de nitrogênios coordenam-se ao íon cobre(II). Em pH 5,88 praticamente não aparece espécies do complexo. Nesse pH há a predominância do íon Cu(II) livre. Observa-se, pela figura 13, gráfico de distribuição de espécies

em função do pH, que no pH 7 há coexistência de várias espécies protonadas e a espécie desprotonada do complexo, porém a espécie CuSpm é a espécie predominante e em muito maior concentração. Ponto isobéstico ocorre entre os valores de pH 5,88 e 10,48 e deve estar relacionado à formação da espécie CuSpm(OH).

7.2.2 Sistemas ternários

7.2.2.a Sistema Cu:PCr:en

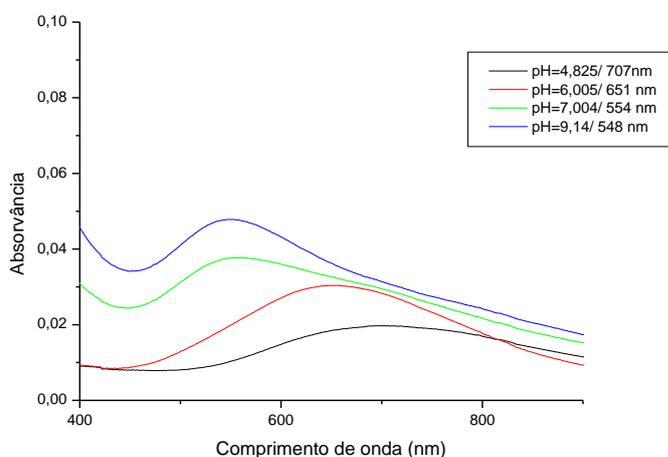


Figura 32- Espectros na região do visível em diferentes valores de pH do sistema Cu:PCr:en

Nos espectros da figura 32, para o sistema ternário Cu:PCr:en observam-se deslocamentos da banda de transição d-d de 707 nm a 548 nm, à medida que o valor de pH aumenta.

Com o aumento do pH, o íon Cobre(II) se coordena aos átomos doadores dos ligantes. A coordenação é caracterizada pelo deslocamento do λ_{\max} para valores de comprimentos de onda mais curtos indicando a formação de complexos caracterizados por um campo ligante mais forte. Neste caso, todos os sítios de coordenação do Cu(II) devem ser ocupados pelos átomos de nitrogênio da en e por um átomo de nitrogênio e um átomo de oxigênio da PCr.

No pH 6, o valor do λ_{\max} em torno de 650 nm apresenta concordância com a distribuição de espécies em função do pH, figura 17, que em torno deste pH a espécie Cuen é predominante e o íon Cu(II) já se apresenta coordenado aos dois átomos de nitrogênio da en. Ponto isobéstico é observado entre valores de pH 4,825 e pH 6,005 e deve estar relacionado à coexistência das

espécies dos sistemas binários Cuen e CuPCrH. Entre a faixa de pH 6,005 e 7,044, observamos um deslocamento bastante acentuado do λ_{\max} e deve ser devido a formação da espécie hidrolisada CuenOH. Conforme visto na figura 17 a espécie CuenOH é predominante a partir do pH 7. A espécie CuPCren também começa a se formar entre esses valores de pH e coexiste com as espécies hidrolisadas dos sistemas binários. Podemos observar nos espectros que a partir do espectro de pH 7,062 não há deslocamento do λ_{\max} , indicando possivelmente grande influência da espécie hidrolisada.

7.2.2.b Sistema Cu:PCr:tn

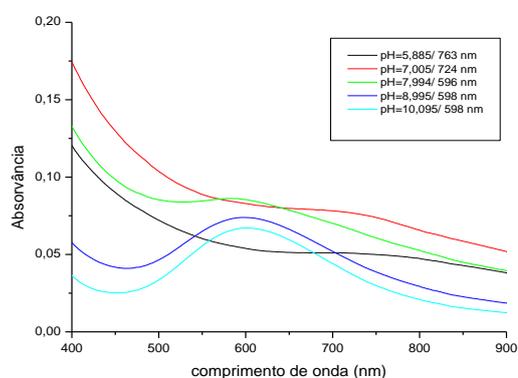


Figura 33- Espectros na região do visível em diferentes valores de pH do sistema Cu:PCr:tn

Nos espectros da figura 33, para o sistema ternário Cu:PCr:tn observam-se deslocamentos da banda de transição d-d de 763 nm a 598 nm, à medida que o valor de pH aumenta.

Com o aumento do pH, o íon Cobre(II) se coordena aos átomos doadores dos ligantes. A coordenação é caracterizada pelo deslocamento do λ_{\max} para valores de comprimentos de onda mais curtos indicando a formação de complexos caracterizados por um campo ligante mais forte. Neste caso, todos os sítios de coordenação do Cu(II) devem ser ocupados pelos átomos de nitrogênio da tn e por um átomo de nitrogênio e um átomo de oxigênio da PCr.

O deslocamento acentuado do λ_{\max} e o ponto isobético entre as bandas de pH 7 e pH 7,994 deve ocorrer devido a formação da espécie do complexo ternário CuPCrtn e coexistência com a espécie CuPCrtnH. De acordo com a distribuição de espécies em função do pH para esse sistema, figura 20, a espécie protonada é a espécie predominante em pH 7, porém neste pH começa a se formar a espécie CuPCrtn que é a espécie predominante a partir do pH 9 coexistindo com a espécie hidrolisada do complexo binário CutnOH.

7.2.2.c Sistema Cu:PCr:Put

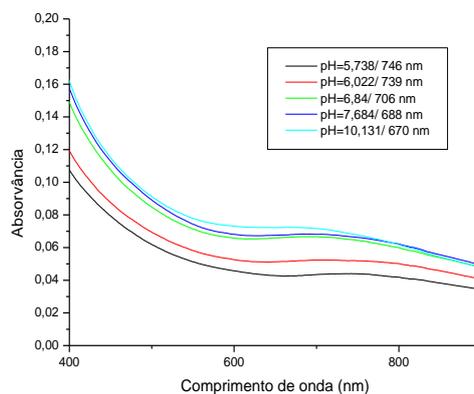


Figura 34- Espectros na região do visível em diferentes valores de pH do sistema Cu:PCr:Put

Nos espectros da figura 34, para o sistema ternário Cu:PCr:Put observam-se deslocamentos da banda de transição d-d de 746 nm a 670 nm , à medida que o valor de pH aumenta.

Com o aumento do pH, o íon Cobre(II) se coordena aos átomos doadores dos ligantes. A coordenação é caracterizada pelo deslocamento do λ_{\max} para valores de comprimentos de onda mais curtos indicando a formação de complexos caracterizados por um campo ligante mais forte. Neste caso, todos os sítios de coordenação do Cu(II) devem ser ocupados pelos átomos de nitrogênio da Put e por um átomo de nitrogênio e um átomo de oxigênio da PCr.

Na faixa de pH entre pH 5,7 e 6, os valores de λ_{\max} estão acima do valor de 720 nm, sugerindo que ainda não há coordenação do íon pelo nitrogênio. De fato na distribuição de espécie em função do pH para este sistema, figura 23, é observado nesta faixa de pH grande predominância de íon Cobre(II) livre. O deslocamento do λ_{\max} no pH 6,84 é devido a formação das espécies CuPut, CuPCrOH e CuPCrPut neste pH.

7.2.2.d Sistema Cu:PCr:Spd

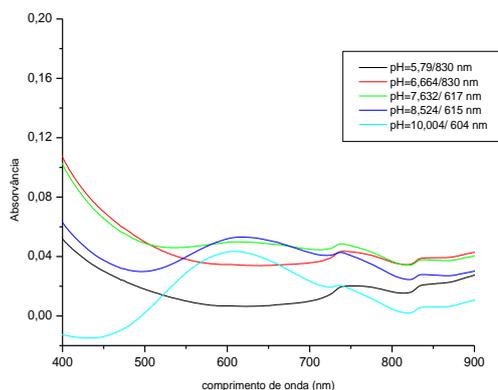


Figura 35 - Espectros na região do visível em diferentes valores de pH do sistema Cu:PCr:Spd

Nos espectros da figura 35, para o sistema ternário Cu:PCr:Spd observam-se deslocamentos da banda de transição d-d de 830 nm a 604 nm, à medida que o valor de pH aumenta.

Com o aumento do pH, o íon Cobre(II) se coordena aos átomos doadores dos ligantes. A coordenação é caracterizada pelo deslocamento do λ_{\max} para valores de comprimentos de onda mais curtos indicando a formação de complexos caracterizados por um campo ligante mais forte. Pode-se observar que o valor do λ_{\max} final deslocado é semelhante ao do sistema Cu:PCr:tn, sugerindo mesmo modo de coordenação nos dois sistemas. Assim, neste caso, sugere-se que os sítios de coordenação do Cu(II) devem ser ocupados por dois átomos de nitrogênio da Spd e por um átomo de nitrogênio e um átomo de oxigênio da PCr.

No pH 5,79 o valor de λ_{\max} estão acima do valor de 720 nm, sugerindo que a espécie predominante não apresenta coordenação pelo nitrogênio. De fato pela distribuição de espécies em função do pH, figura 26, a espécie predominante neste pH é o íon Cu(II) livre. Conforme o pH se eleva observamos deslocamento dos λ_{\max} para valores mais baixos o que indica a coordenação aos átomos doadores. No pH 7,6 o λ_{\max} é observado em 617 nm. Nesse pH a espécie predominante é a espécie CuPCrSpd onde o íon cobre(II) dever estar se coordenando por átomos de nitrogênios da Spd e da PCr e por um átomo de oxigênio da PCr. Pontos isobésticos são observados entre valores de pH baixos e valores de pH elevados e devem estar relacionado à coexistência de várias espécies nesses pHs.

7.2.2.e Sistema Cu:PCr:Spm

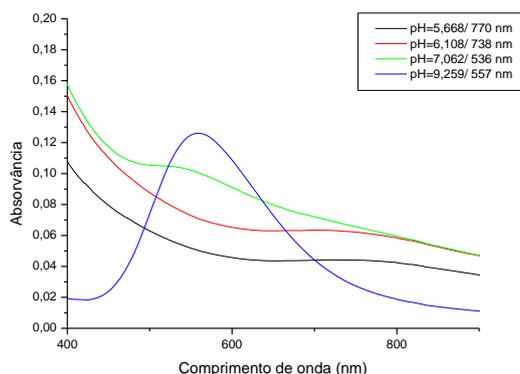


Figura 36- Espectros na região do visível em diferentes valores de pH do sistema Cu:PCr:Spm

Nos espectros da figura 36, para o sistema ternário Cu:PCr:Spm observam-se deslocamentos da banda de transição d-d de 770 nm a 536 nm, à medida que o valor de pH aumenta.

Com o aumento do pH, o íon Cobre(II) se coordena aos átomos doadores dos ligantes. A coordenação é caracterizada pelo deslocamento do λ_{max} para valores de comprimentos de onda mais curtos indicando a formação de complexos caracterizados por um campo ligante mais forte. Neste caso, sugere-se que os sítios de coordenação do Cu(II) são ocupados por dois átomos de nitrogênio da Spm e por um átomo de nitrogênio e um átomo de oxigênio da PCr.

No pH 5,668 o valor de λ_{max} estão acima do valor de 720 nm, sugerindo que a espécie predominante não apresenta coordenação pelo nitrogênio. De fato pela distribuição de espécies em função do pH, figura 29, a espécie predominante neste pH é o íon Cu(II) livre. O deslocamento acentuado do λ_{max} entre o pH 5,668 e pH 7,062, deve ser correspondentes a formação da espécie desprotonada do sistema ternário que começa a aparecer nesta faixa de pH e é a espécie predominante a partir do pH 7, conforme indica a distribuição de espécies em função do pH, figura 29. Diversos pontos isobésticos são observados entre o pH 9,25 e os outros pHs e devem ser correspondentes à formação das espécies CuPCrSpmH₃ CuPCrSpmH₂ e CuPCrSpm.

7.2.3

Cálculo da absorvidade molar aparente dos sistemas Cu:PCr:PA

Na Tabela 15 estão os dados das absorvidades molares (ϵ) para o íon Cu(II) livre [47].

Tabela 15– Dados das absorvidades molares para Cu(II) livre [47].

pH	λ_{\max} (nm)	ϵ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$)
5,59	809,7	13,80
6,23	798,0	16,35
6,35	769,2	21,23
6,65	723,6	37,15
8,98	697,2	45,02
9,90	715,6	47,66
10,48	696,8	50,47

Com os dados dos espectros de UV Vis foram calculadas as absorvidades molares dos sistemas. Na Tabela 16, encontram-se os dados das absorvidades molares dos sistemas binários e ternários de cobre. À medida que o pH é aumentado, observou-se em todos os sistemas uma diminuição dos comprimentos de onda máximos e um aumento das absorvidades molares. Como já foi citado anteriormente, quando átomos de oxigênio são substituídos por grupos de nitrogênio em uma geometria tetragonal fixa no íon cúprico, o comprimento de onda máximo (λ_{\max}) muda para comprimentos de onda mais curtos, o que indica a formação de complexos caracterizados por um campo ligante mais forte. E neste caso a absorvidade molar usualmente aumenta.

Se fizermos uma comparação entre a absorvidades molares dos complexos ternários e seus respectivos complexos binários, podemos observar que a absorvidade molar nos complexos ternários é maior em todos os casos, exceto para o sistema ternário Cu:PCr:Spd.

Tabela 16 –Dados dos espectros de UV Vis em diferentes valores de pH para os sistemas binários Cu:PCr e Cu:PA (1:1) e ternários Cu:PCr:PA (1:1:1) (T=25 °C, I=0,1 mol/L (KNO₃) (PA= en, tn, Put, Spd and Spm))

Sistemas	pH	λ_{max} (nm)	ϵ (L mol⁻¹ cm⁻¹)
Cu:PCr	5,70*	754*	33,24*
	6,48*	719*	58,45*
	7,39*	692*	74,06*
Cu:en	4,41**	782**	14,76
	5,51**	668**	29,16
	5,99**	666**	31,08
	7,15**	636**	37,68
Cu:tn	5,8**	796**	13,68
	6,84**	678**	47,04
	8,54**	588**	69,96
Cu:Put	5,24	818	13,20
	6,23	766	20,40
	6,89	708	44,40
	7,52	704	50,40
	10,48	674	56,40
Cu:Spd	5,44**	790**	12,48
	6,53**	741**	32,28
	8,37**	626**	81,84
	9,15**	616**	87,60
Cu:Spm	5,88	830	13,20
	7,00	558	106,80
	9,10	558	140,40
	10,49	558	136,80
	4,83	707	24,00
Cu:PCr:en	6,00	651	37,20
	7,00	554	46,80
	9,14	548	57,60
	5,89	763	61,20
Cu:PCr:tn	7,005	724	92,40
	7,99	596	104,40
	8,99	598	90,00
	10,09	598	81,60
	5,74	746	52,80
Cu:PCr:Put	6,02	739	63,60
	6,84	706	80,40
	7,68	688	82,80
	10,13	670	88,80
	7,63	617	61,20
Cu:PCr:Spd	8,52	615	66,00
	10,00	604	54,00
	5,67	770	52,80
Cu:PCr:Spm	6,11	738	76,80
	7,06	536	123,60
	9,26	557	152,40

*[47]

**[3]

7.3 Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

A análise de RPE foi realizada para os sistemas binários de Cu:PCr e Cu:PA e para os sistemas ternários de Cu:PCr:PA. Os parâmetros isotrópicos de RPE, g_0 , de cada espécie correspondente são mostrados na tabela 17.

Tabela 17 - Parâmetros isotrópicos de RPE, g_0 , λ_{\max} e ϵ correspondente no espectro de UV Vis dos sistemas binários e ternários de cobre

Sistemas	pH	g_0	λ_{\max}	Log β	ϵ
Cu:PCr	6,53	2,172	719	7,89	70,80
Cu:en	5,99	2,138**	666	10,47	30,00
Cu:tn	6,84	2,140**	678	9,85	57,00
Cu:Put	6,89	2,195	708	8,83	44,40
Cu:Spd	8,37	2,125**	626	11,89	82,80
Cu:Spm	8,00	2,115	561	14,86	106,80
Cu:PCr:en	6,50	2,124	628	17,92	46,80
Cu:PCr:tn	9,00	2,125	600	17,63	90,00
Cu:PCr:Put	8,00	2,125	694	16,58	82,80
Cu:PCr:Spd	8,50	2,125	615	21,22	66,00
Cu:PCr:Spm	9,00	2,155	556	25,30	152,40

* [47]

**[3]

Os resultados para os parâmetros g_0 encontrados, mostram, em geral, um campo mais forte quando Cu(II) está coordenado às poliaminas e fosfocreatina formando complexos ternários.

Os complexos binários Cu:en e Cu:tn apresentam um campo bastante próximo. Correlacionando com o λ_{\max} , no pH próximo ao fisiológico, podemos observar que também estão próximos e correspondem aos 2 átomos de nitrogênio das poliaminas coordenados ao Cu(II). Já os campos dos complexos binários Cu:PCr e Cu:Put parecem ser mais fracos. Correlacionando com o λ_{\max} , no pH próximo ao fisiológico, podemos observar que o λ_{\max} para o sistema Cu:PCr sugere a coordenação do ligante ao Cu(II) através de 1 átomo de nitrogênio e 1 átomo de oxigênio. Enquanto que para o sistema Cu:Put, neste pH, o λ_{\max} sugere coordenação do ligante ao Cu(II) por 1 átomo de nitrogênio. No complexo Cu:Spd o campo é um pouco mais forte do que dos complexos Cu:en e Cu:tn uma vez que devem ser 3 átomos de nitrogênio coordenados ao Cu(II), também sugerido pelo λ_{\max} . O complexo Cu:Spm tem o campo mais forte de todos. Isso se deve a coordenação dos 4 átomos de nitrogênio da poliamina ao Cu(II).

Os complexos ternários, de um modo geral, apresentam a mesma ordem de grandeza para o parâmetro g_0 para todos. O que pode sugerir mesmo modo

de coordenação em todos os sistemas. É observado que nas poliaminas en, tn e Put o campo é mais forte quando o complexo é ternário, já que existem mais átomos coordenados ao metal. No complexo do sistema ternário Cu:PCr:Spd observa-se g_0 para os sistemas binário Cu:Spd e ternário praticamente iguais uma vez que tanto no sistema binário quanto no sistema ternário, 3 átomos de nitrogênio estão coordenados ao íon metálico. Já no complexo do sistema ternário Cu:PCr:Spm, g_0 do sistema ternário é correspondente a um campo mais fraco em comparação com o sistema binário Cu:Spm. Isso se deve à coordenação por 4 átomos de nitrogênio ao Cu(II) no complexo binário e a coordenação por 3 átomos de nitrogênio e 1 átomo de oxigênio no complexo ternário. Como o nitrogênio é ligante de campo mais forte que o oxigênio, o campo é mais forte no complexo binário do que no complexo ternário. O valor um pouco diferenciado de g_0 para o sistema Cu:PCr:Spm pode ser devido a uma conformação diferente que a molécula adota na formação deste complexo. Pelo valor da absorvidade molar (ϵ) calculada no item 7.2.3 e do valor de g_0 , pode-se sugerir que a molécula neste caso está assumindo uma geometria tetraédrica distorcida, enquanto que os outros complexos a estrutura deve ser quadrado planar.

7.4 Raman

Os espectros obtidos com varredura de 3500 nm a 100 nm, das soluções dos ligantes puros, dos sistemas binários Cu:PCr e Cu:PA (PA=en, tn, Put, Spd e Spm), razão 1:1 e Cu:PCr:PA, razão 1:1:1, se encontram no apêndice 3.

A espectroscopia Raman foi a técnica utilizada com a finalidade de esclarecer a coordenação dos ligantes com o íon cobre nos sistemas binários e ternários. A partir da potenciometria foi observado que a fosfocreatina, no sistema binário com o íon cobre, se coordena como ligante bidentado [47]. A coordenação deve ser pelo átomo de nitrogênio do grupamento guanidino e por um átomo de oxigênio ou do grupamento carboxilato ou do grupamento fosfato. Acredita-se que a coordenação desse ligante com o íon metálico nos sistemas ternários é a mesma.

Foram realizados espectros de Raman para todos os sistemas binários e ternários de cobre e também para os ligantes puros, com o objetivo de fazer uma comparação e observar possíveis deslocamentos das bandas dos grupamentos

coordenados ao íon metálico. Todos os espectros foram realizados na razão 1:1 nos sistemas CuPCr e Cu:PA e razão 1:1:1 nos sistemas Cu:PCr:PA.

Os espectros de Raman dos ligantes puros foram observados em diversos pHs. As leituras dos espectros dos complexos binários e ternários foram feitas em determinados pHs escolhidos a partir dos diagramas de distribuição de espécies em função do pH de cada sistema. Os pHs foram escolhidos de maneira que a leitura fosse mais simplificada evitando pHs onde coexistissem diversas espécies.

7.4.1 Raman dos ligantes puros

Foram realizados espectros de Raman dos ligantes puros no pH 7 e em pH escolhido, onde o Raman dos complexos binários e ternários foram realizados.

A molécula de fosfocreatina livre apresenta uma forte rede de ligações de hidrogênio. Quando a fosfocreatina se apresenta da forma livre, o grupamento fosfato se apresenta ligado ao NH do grupamento guanidino por meio de uma ligação de hidrogênio intramolecular [15,100].

Os estiramentos simétrico e assimétrico do grupamento NH primário e secundário absorvem na região de 3500-3300 cm^{-1} . A presença da ligação de hidrogênio na molécula causa um alargamento na banda [15,100]. Os números de onda Raman das bandas referentes aos grupamentos NH e NH_2 aparecem na mesma região espectral das bandas de estiramento OH. Em nossos espectros de Raman pode ser visto uma banda muito intensa e alargada na faixa de 3500-3000 cm^{-1} , que é típico de estudos em solução aquosa [101].

O estiramento C=N cai na região de 1680-1580 cm^{-1} para ligantes livres de estruturas similares a da fosfocreatina [15,100,102]. Nos espectros da PCr, pH=7 e pH=9, as bandas referentes à esse grupamento aparecem em 1686 e 1681 cm^{-1} , respectivamente. Além disso, em sistemas cíclicos conjugados a posição do grupamento C=N também pode absorver entre 1600-1480 cm^{-1} [15,103]. Em nossos espectros essas bandas absorvem em 1465 e 1467 cm^{-1} , para pH=7 e pH=9, respectivamente.

Nos espectros de Raman, bandas CO geralmente têm intensidade fraca [101]. No espectro da fosfocreatina, a banda de $\nu(\text{CO})_s$ pode ser observada em 1396 cm^{-1} e é de média intensidade. A banda correspondente à $\nu(\text{CO})_{\text{ass}}$ é observada de 1595 cm^{-1} e esta banda é muito fraca.

A ligação P=O do grupamento fosfato da fosfocreatina livre absorve na região de 1200 cm^{-1} [15,102]. A banda referente a esse grupamento foi obtida nesse trabalho em 1169 e 1167 cm^{-1} , para pH=7 e pH=9, respectivamente. Os estiramentos P-OH aparecem na região entre 1088 e 950 cm^{-1} no ligante livre [15,102]. No espectro da PCr em pH=7, o estiramento P-OH assimétrico é encontrado em 1061 cm^{-1} e o estiramento P-OH simétrico é encontrado em 987 cm^{-1} . No espectro da PCr em pH=9 o estiramento P-OH assimétrico é encontrado em 1058 cm^{-1} e o estiramento P-OH simétrico é encontrado em 988 cm^{-1} .

As atribuições das absorções do ligante PCr nos pHs 7 e 9 estão na Tabela 18. Os espectros de PCr=7 e PCr=9 encontram-se no apêndice 3, figuras A.3.1.m e A.3.1.o, respectivamente.

Tabela 18- Comparação das principais absorções no Raman nos espectros de PCr nos pHs 7 e 9 (solução 0,5 M)

Atribuições	PCr pH=7	PCr pH=9
v NH	3422, 3291	3440, 3372
v (CH) _{ass} CH ₂	3036	3019
v (CH)	2948	2947
v (CH) _{ass} CH ₃	2837	2834
v C=N	1686, 1465	1681, 1467
v _{ass} COO ⁻	1595	1591
v _s COO ⁻	1396	1396
v _{ass} (P=O)	1169	1167
v _{ass} (P-OH)	1061	1058
v _s (P-OH)	987	988
H ₂ O	982	980

Conforme dados encontrados na literatura, o grupo NH₂ presente em aminas alifáticas, apresenta absorções referentes ao estiramento simétrico e assimétrico na região de $3300 - 3250\text{ cm}^{-1}$ [15,104]. Na região de 2950 cm^{-1} do espectro das moléculas de poliaminas aparecem bandas referentes às vibrações de estiramento C-H dos grupos metilênicos presentes nestas moléculas [15]. Na região de 1580 cm^{-1} [15, 104] a 1450 cm^{-1} [101] aparecem bandas de baixa e média intensidade, referente à vibração δN-H. Na região de $1200-1020\text{ cm}^{-1}$ [15], os ligantes livres apresentam bandas referentes ao estiramento da ligação C-N.

As atribuições das absorções das poliaminas nos pH's 7 e 9 estão nas Tabelas 19 a 23. Os espectros das poliaminas encontram-se no apêndice 3, figuras A.3.1.b até A.3.1.i.

Tabela 19 - Principais absorções no Raman nos espectros de en nos pHs 7 e 9 (solução 0,5 mol L⁻¹)

Atribuições	en pH=7	en pH=9
v NH ₂	3219	3238
v NH ₃ ⁺	3081	
v CH ₂	2983, 2945	2972
H ₂ O	1639	1645
δ N-H	1521, 1463	1509, 1464
C-N	1060	1061
v NH ₂ wag	834	

Tabela 20 - Principais absorções no Raman nos espectros de tn nos pHs 7 e 9 (solução 0,5 mol L⁻¹)

Atribuições	tn pH=7	tn pH=9
v NH ₂	3242, 3215	3213, 3165
v NH ₃ ⁺	2982	2980
v CH ₂	2951	2914, 2872
H ₂ O	1634	1635
δ N-H	1452	1454
C-N	1209	1181

Tabela 21 - Principais absorções no Raman no espectro de Put nos pHs 7 e 9 (solução 0,5 mol L⁻¹)

Atribuições	Put pH=7	Put pH=9
v NH ₂	3236	3234
v NH ₃ ⁺	3010	3007
v CH ₂	2981, 2942	2977, 2929
H ₂ O	1639	1640
δ N-H	1531, 1451	1532, 1450
C-N	1181	1171

Tabela 22 - Principais absorções no Raman nos espectros de Spd nos pHs 7 e 8,5 (solução 0,5 mol L⁻¹)

Atribuições	Spd pH=7	Spd pH=8,5
v NH ₂	3247, 3222, 3208	3217, 3180
v NH ₃ ⁺	3126, 3116, 3084	3117, 3021
v CH ₂	2935	2946
H ₂ O	1639	1641
δ N-H	1571	1553
C-N	1202	1199

Tabela 23 - Principais absorções no Raman nos espectros de Spm, nos pHs 7 e 9 (solução 0,5 mol L⁻¹)

Atribuições	Spm pH=7	Spm pH=9
v NH ₂	3225, 3208, 3173	3214, 3173
v NH ₃ ⁺	3102, 3082, 3050	3097, 3057
v CH ₂	3024, 3008	2975, 2947
H ₂ O	1645	1639
δ N-H	1557, 1453	1557, 1453
C-N	1180	1187

7.4.2 Raman dos sistemas binários e ternários

As atribuições das absorções dos complexos binários do íon metálico cobre com a PCr e cobre com as poliaminas e dos complexos ternários Cu:PCr:PA (en, tn, Put, Spd e Spm) encontram-se abaixo, nas tabelas 24 a 34.

Quando a fosfocreatina não está ligada a qualquer metal, o grupamento fosfato se apresenta ligado ao NH do grupamento guanidino por meio de uma ligação de hidrogênio intramolecular. Esta ligação de hidrogênio é quebrada devido à coordenação com o íon metálico Cu(II), formando complexos [100]. Isto pode ser observado nas tabelas 24 e 30 a 34; atribuições das absorções do complexo binário Cu:PCr e ternários Cu:PCr:PA (en, tn, Put, Spd e Spm); pelo deslocamento das bandas $\nu(\text{PO})_s$ e $\nu(\text{P-OH})_{\text{ass}}$ observado na frequências 987 cm^{-1} e 1061 cm^{-1} na molécula livre de PCr, para frequência mais baixa nos complexos de cobre. Por outro lado, a banda de $\nu(\text{PO})_{\text{ass}}$, observado em 1169 cm^{-1} no espectro de fosfocreatina, no espectro de complexos de cobre se desloca para frequência mais alta, indicando a coordenação através deste grupo.

A banda do grupamento guanidino observado em 1686 cm^{-1} no espectro de PCr, desloca para frequências mais alta e mais baixa no espectro do complexo dos sistemas Cu:PCr e Cu:PCr:PA. Esses deslocamentos referem-se à coordenação da PCr ao Cu(II) através deste grupamento e também devido a cisão da ligação de hidrogênio intramolecular. Ocorre deslocamento também da banda de 1465 cm^{-1} , referente ao grupo C=N, indicando mais uma vez coordenação do íon metálico por esse grupo.

Como já foi mencionado, nos espectros de Raman, bandas CO geralmente apresentam intensidade fraca [101]. No espectro do complexo binário com a PCr e nos espectros dos complexos ternários de PCr e as poliaminas, a banda referente ao grupamento $\nu(\text{CO})_s$ apresenta intensidade muito fraca. Não há deslocamento dessa banda em comparação ao espectro do ligante PCr puro. Isso indica que a PCr não está coordenada ao Cu(II) através deste grupo. A banda correspondente à $\nu(\text{CO})_{\text{ass}}$ observada em 1595 cm^{-1} , também é muito fraca nos espectros dos complexos binário (Cu:PCr) e ternários (Cu:PCr:PA) e também não apresenta deslocamento nos espectros dos complexos binário Cu:PCr ou ternários de Cu:PCr:PA (PA = en, tn e Put). Porém, quando PA = Spd e Spm essa banda se desloca para um número de onda mais baixo. Isto poderia ser explicado pela interação que ocorre entre o grupo carboxilato de PCr e as poliaminas nos complexos ternários correspondentes.

Os deslocamentos das bandas de estiramento NH_2 , δ N-H, e C-N, são observados nos espectros para os sistema Cu(II) com poliaminas, indicando a formação dos complexos binários Cu:PA (en, tn, Put, Spd e Spm), através da coordenação desse íon metálico pelo grupamento amino desses ligantes. No sistema Cu:Put, Tabela 27, realizado em pH 7, é observado que somente uma das bandas referentes a δ N-H e ao νCH_2 apresentam deslocamento. Esse comportamento pode indicar, como proposto no estudo por espectroscopia no UV visível, que em pH 7 a Put se comporta como ligante monodentado com o cobre.

Foram encontradas também a presença de bandas referentes às ligações Cu-N e Cu-O na região afastada.

Tabela 24 - Principais absorções no Raman nos espectros de PCr e complexo Cu:PCr (1:1) no pH 7 (solução 0,5 mol L⁻¹)

Atribuições	PCr pH=7	CuPCr pH=7
ν NH	3422, 3291	3477
ν (CH) _{ass} CH ₂	3036	3041
ν (CH)	2948	3066
ν (CH) _{ass} CH ₃	2837	3000
ν C=N	1686, 1465	1698, 1671, 1427
H ₂ O	1655	1655
ν_{ass} COO ⁻	1595	1595
ν_{s} COO ⁻	1396	1396
ν_{ass} (P=O)	1169	1197
ν_{ass} (P-OH)	1061	1002
ν_{s} (P-OH)	987	969
H ₂ O	982	982
ν Cu-N		461 ^a
ν Cu-O		302 ^a

^aBanda de deconvolução

Tabela 25 - Principais absorções no Raman nos espectros de en e complexo Cu:en (1:1) no pH 7 (solução 0,5 mol L⁻¹)

Atribuições	en pH=7	Cuen pH=7
ν NH ₂	3219	3220, 3212
ν NH ₃ ⁺	3081	
ν CH ₂	2983, 2945	3111, 2968, 2904
H ₂ O	1639	1639
δ N-H	1521, 1463	1507, 1465
C-N	1060	1070
ν NH ₂ wag	834	912, 892
H ₂ O		984
Cu-N		489 ^a

^aBanda de deconvolução

Tabela 26 - Principais absorções no Raman nos espectros de tn e complexo Cu:tn (1:1) no pH 7 (solução 0,5 mol L⁻¹)

Atribuições	tn pH=7	Cutn pH=7
v NH ₂	3242, 3215	3247, 3220
v NH ₃ ⁺	2982	
v CH ₂	2951	3056, 3039, 2985
H ₂ O	1634	1639
δ N-H	1452	1579
C-N	1209	1219
Cu-N		502 ^a , 485 ^a

^aBanda de deconvolução

Tabela 27 - Principais absorções no Raman nos espectros de Put e complexo Cu:Put (1:1) no pH 7 (solução 0,5 mol L⁻¹)

Atribuições	Put pH=7	CuPut pH=7
v NH ₂	3236	3227
v NH ₃ ⁺	3010	
v CH ₂	2981, 2942	2952, 2935
H ₂ O	1639	1639
δ N-H	1531, 1451	1555, 1448
C-N	1181	1201
Cu-N		487 ^a

^aBanda de deconvolução

Tabela 28 - Principais absorções no Raman nos espectros de Spd e complexo Cu:Spd (1:1) no pH 8,5 (solução 0,5 mol L⁻¹)

Atribuições	Spd pH=8,5	CuSpd pH=8,5
v NH ₂	3217, 3180	3233, 3188
v NH ₃ ⁺	3117, 3021	
v CH ₂	2946	2977, 2945
H ₂ O	1641	1645
δ N-H	1553	1606
C-N	1199	1174, 1215
Cu-N		502 ^a , 491 ^a

^aBanda de deconvolução

Tabela 29 - Principais absorções no Raman nos espectros de Spm e complexo Cu:Spm (1:1) no pH 9 (solução 0,5 mol L⁻¹)

Atribuições	Spm pH=9	CuSpm pH=9
v NH ₂	3214, 3173	3236, 3214, 3184, 3152
v NH ₃ ⁺	3097, 3057	
v CH ₂	2975, 2947	2987, 2961
H ₂ O	1639	1636
δ N-H	1557, 1453	1572
C-N	1187	1195, 1175, 1158
H ₂ O		978
Cu-N		503 ^a , 489 ^a

^aBanda de deconvolução

Tabela 30 - Principais absorções no Raman nos espectros de PCr, en e complexo Cu:PCr:en (1:1:1) no pH 9 (solução 0,5 mol L⁻¹)

Atribuições	PCr pH=9	en pH=9	CuPCren pH=9
v NH	3440, 3372		3429, 3388
v NH ₂		3238	3292, 3246, 3219
v CH ₂		2972	
v (CH) _{ass} CH ₂	3019		2971
v (CH)	2947		2957
v (CH) _{ass} CH ₃	2834		2911
v C=N	1681, 1467		1692, 1669, 1469
H ₂ O		1645	
v _{ass} COO ⁻	1591		1597
δ N-H		1509, 1464	1555, 1469
v _s COO ⁻	1396		1395
v _{ass} (P=O)	1167		1190
v _{ass} (P-OH)	1058		1002
C-N		1061	1089
v _s (P-OH)	988		964
H ₂ O	980		984
v Cu-N			502 ^a
v Cu-O			369 ^a

^aBanda de deconvolução

Tabela 31 - Principais absorções no Raman nos espectros de PCr, tn e complexo Cu:PCr:tn (1:1:1) no pH 9 (solução 0,5 mol L⁻¹)

Atribuições	PCr pH=9	tn pH=9	CuPCrtn pH=9
v NH	3440, 3372		3468, 3399
v NH ₂		3213, 3165	3299, 3236
v NH ₃ ⁺		2980	
C-H		2914, 2872	3005, 2895
v (CH) _{ass} CH ₂	3019		3047, 2984
v (CH)	2947		2919
v (CH) _{ass} CH ₃	2834		2854
v C=N	1681, 1467		1699, 1670, 1449
H ₂ O		1635	
v _{ass} COO ⁻	1591		1604
δ N-H		1454	1469
v _s COO ⁻	1396		1396
v _{ass} (P=O)	1167		1189
v _{ass} (P-OH)	1058		1012
C-N		1181	1168
v _s (P-OH)	988		964
H ₂ O	980		981
v Cu-N			502 ^a , 489 ^a , 485 ^a
v Cu-O			339 ^a

^aBanda de deconvolução

Tabela 32 - Principais absorções no Raman nos espectros de PCr, Put e complexo Cu:PCr:Put (1:1:1) no pH 7 (solução 0,5 mol L⁻¹)

Atribuições	PCr pH=7	Put pH=7	CuPCrPut pH=7
v NH	3422, 3291		3469,3438
v NH ₂		3236	3280, 3221
v NH ₃ ⁺		3010	
C-H		2981, 2942	2969,2959
v (CH) _{ass} CH ₂	3036		3055, 3011
v (CH)	2948		2931
v (CH) _{ass} CH ₃	2837		2873
v C=N	1686, 1465		1692,1680, 1453
H ₂ O		1639	
v _{ass} COO ⁻	1595		1593
δ N-H		1531, 1451	1561
v _s COO ⁻	1396		1396
C-N		1181	1175
v _{ass} (P=O)	1169		1195
v _{ass} (P-OH)	1061		
v _s (P-OH)	987		962
H ₂ O	980		982
v Cu-N			501 ^a , 485 ^a
v Cu-O			368 ^a

^aBanda de deconvolução

Tabela 33 - Principais absorções no Raman nos espectros de PCr, Spd e complexo Cu:PCr:Spd (1:1:1) no pH 8,5 (solução 0,5 mol L⁻¹)

Atribuições	PCr pH=9	Spd pH=8,5	CuPCrSpd pH=8,5
v NH	3440, 3372		3429, 3356
v NH ₂		3217, 3180	3271, 3236, 3208
v NH ₃ ⁺		3021	
C-H		2946	2971, 3053
v (CH) _{ass} CH ₂	3019		3022
v (CH)	2947		2940
v (CH) _{ass} CH ₃	2834		2845
v C=N	1681, 1467		1702, 1666, 1451
H ₂ O		1641	
v _{ass} COO ⁻	1591		1580
δ N-H		1553	1557, 1508
v _s COO ⁻	1396		1394
C-N		1199	1234
v _{ass} (P=O)	1167		1187
v _{ass} (P-OH)	1058		1001
v _s (P-OH)	988		961
H ₂ O	980		982
v Cu-N			505 ^a , 487 ^a
v Cu-O			384 ^a

^aBanda de deconvolução

Tabela 34 - Principais absorções no Raman nos espectros de PCr, Spm e complexo Cu:PCr:Spm (1:1:1) no pH 9 (solução 0,5 mol L⁻¹)

Atribuições	PCr pH=9	Spm pH=9	CuPCrSpm pH=9
v NH	3440, 3372		3473, 3396
v NH ₂		3214, 3173	3280, 3235
v NH ₃ ⁺		3097, 3057	
C-H		2975, 2947	3033, 3023
v (CH) _{ass} CH ₂	3019		3009
v (CH)	2947		3058
v (CH) _{ass} CH ₃	2834		
v C=N	1681, 1467		1696, 1673, 1464
H ₂ O		1639	
v _{ass} COO ⁻	1591		1570
δ N-H		1557	1521
v _s COO ⁻	1396		1392
C-N		1187	1197, 1181
v _{ass} (P=O)	1167		1206
v _{ass} (P-OH)	1058		1001
v _s (P-OH)	988		966
H ₂ O	980		982
v Cu-N			506 ^a , 489 ^a
v Cu-O			319 ^a

^a Banda de deconvolução

7.5

Cálculo do mínimo de energia de formação e Modelagem molecular

Com o intuito de reforçar as propostas estruturais e esclarecer mais sobre os modos de coordenação e comportamentos dos ligantes propostos por outras técnicas para os sistemas Cu:PCr e Cu:PCr:en, desempenhou-se cálculos mecânico-quânticos para estruturas propostas dos complexos empregando o programa computacional Gaussian 03W [91], com diferentes procedimentos, o Hartree Fock (HF) e a teoria do funcional de densidade (DFT) com o funcional B3LYP e bases distintas 3-21G, 6-31G e 6-311G.

7.5.1

Sistema Cu:PCr

Os cálculos do complexo CuPCr foram realizados considerando a esfera de solvatação com o solvente água. Utilizou-se dois procedimentos distintos, o Hartree Fock com a base 3-21G e a Teoria do Funcional de Densidade com o funcional B3LYP e a base 3-21G. Os raios atômicos foram tratados por meio da teoria de Pauling. Para descrever o solvente usou-se o modelo de contínuo polarizável (PCM), que embora não seja o melhor modelo existente, devido o tamanho das moléculas e o esforço computacional é o ideal para ser utilizado. O modelo simula uma série de esferas sobrepostas mimetizando a solvatação e as

interações soluto-solvente, dependentes do campo de reação. O meio dielétrico existente atua perturbando o Hamiltoniano do soluto através de seu potencial de reação.

O valor de constante de estabilidade obtido para a espécie CuPCr no estudo em solução aquosa indicou que a coordenação adotada pelo ligante deveria ser bidentada, entretanto, devido os sítios de ligação que a fosfocreatina poderia ter em solução, houve a dúvida de quais átomos doadores participariam da esfera de coordenação com o cobre, sendo uma opção o oxigênio do grupo carboxilato e o nitrogênio do guanidino e a outra o oxigênio do grupo fosfato e o nitrogênio do guanidino.

O estudo Raman permitiu um melhor estudo dos deslocamentos das bandas e houve indicações que os átomos doadores seriam o oxigênio do grupo fosfato e o nitrogênio do guanidino, entretanto, a fim de tentar obter-se por meio de outra técnica a mesma confirmação, optou-se por realizar o estudo de estabilidade teórico do complexo.

Em relação ao arranjo geométrico adotado pelo íon cobre, estudo prévios mostraram através das análises por UV-Vis que o centro metálico adotava a geometria quadrado planar [47], por isso partiu-se desta informação para a montagem das estruturas propostas. Na figura 37 encontra-se a estrutura proposta para o complexo Cu:PCr.

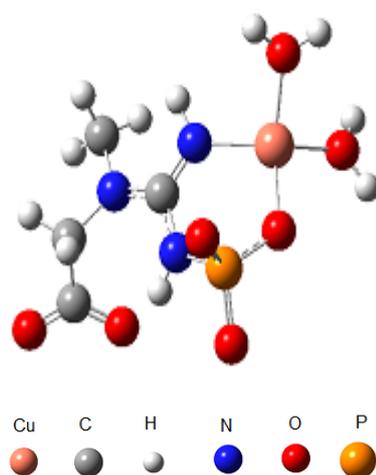


Figura 37 – Estrutura proposta para o complexo CuPCr (DFT:B3LYP/3-21G) - Ligante PCr bidentado coordenando-se pelo oxigênio do grupo fosfato e pelo nitrogênio do guanidino

Na tabela 35 encontram-se os resultados fornecidos dos cálculos em bases distintas para os valores de energia das moléculas em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Tabela 35 - E (RB + HF - LYP) em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para o complexo CuPCr

E (RB + HF - LYP)	CuPCr bidentado Coordenando-se pelo oxigênio do grupo carboxilato e pelo nitrogênio do guanidino	CuPCr bidentado Coordenando-se pelo oxigênio do grupo fosfato e pelo nitrogênio do guanidino	Diferença de energia em módulo entre as duas estruturas
HF:3-21G	$-7.378,9831 \times 10^3$	$-7.378,9976 \times 10^3$	14,49
DFT: B3LYP/3-21G	$-7.396,6604 \times 10^3$	$-7.396,6715 \times 10^3$	11,05

Por meio da análise dos valores encontrados de energia para o complexo CuPCr, tanto pelo Hartree Fock quanto pelo DFT, percebe-se que a estrutura com o ligante PCr comportando-se como bidentado através do oxigênio do grupo fosfato e do nitrogênio do guanidino é mais estável se comparada a outra estrutura bidentada com diferente proposta de coordenação, dado que a energia da primeira em módulo é maior. Fazendo-se a diferença de energia em módulo entre as duas estruturas, nota-se que a estrutura quadrado planar com o ligante PCr atuando como bidentado, coordenando-se pelo átomos de oxigênio do grupo fosfato e de nitrogênio do guanidino tem um valor de energia, pelo HF:3-21G, $14,49 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ maior e pelo DFT: B3LYP/3-21G $11,05 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ maior do que a estrutura atuando como bidentado coordenando-se pelo átomos de oxigênio do grupo carboxilato e de nitrogênio do guanidino. Logo, os resultados obtidos reforçam a proposta dos dados encontrados pela espectroscopia Raman em relação à coordenação em solução aquosa.

Sendo assim, a estrutura mais provável para o complexo, segundo o mínimo de energia de formação, determinado pelos diferentes procedimentos, é a estrutura quadrado planar com o ligante PCr atuando como bidentado coordenando-se pelo átomos de oxigênio do grupo fosfato e de nitrogênio do guanidino.

Os cálculos *ab initio* para o sistema ternário Cu:PCr:en foram realizados considerando a molécula no vácuo. Utilizou-se o programa computacional Gaussian 03W [91], com o procedimento DFT, o funcional B3LYP e bases distintas, 3-21G, 6-31G e 6-311G, para estruturas variadas do complexo.

7.5.2 Sistema Cu:PCr:en

A partir dos resultados potenciométricos para o complexo CuPCrenH, aonde era esperada uma interação eletrostática entre o nitrogênio protonado da poliamina e o oxigênio negativamente carregado do grupamento carboxilato da PCr, e que não foi sugerido pela potenciometria; houve dúvida de qual seria a conformação adotada pelo esqueleto estrutural molecular e qual seria a coordenação dos ligantes no complexo.

Foram feitos cálculos de otimização para as moléculas com a etilenodiamina comportando-se como monodentada e a fosfocreatina como bidentada e vice-versa.

Partiu-se da geometria quadrado planar para a montagem das estruturas propostas. Na figura 38 encontra-se a estrutura proposta para o complexo CuPCrenH.

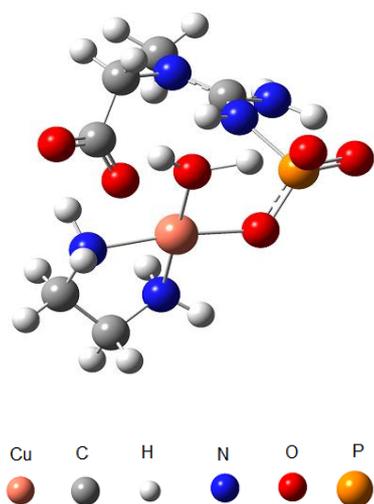


Figura 38 – Estrutura proposta para o complexo CuPCrenH (DFT:B3LYP/6-311G) - Ligante PCr monodentado coordenando-se pelo oxigênio do fosfato e ligante em bidentado coordenando-se pelos dois grupamentos aminos existentes na molécula.

Na tabela 36 encontram-se os resultados fornecidos dos cálculos em bases distintas para os valores de energia das moléculas em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Tabela 36 - E (RB + HF - LYP) em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para o complexo CuPCrenH

E (RB + HF - LYP)	CuenPCrH Ligante en monodentado	CuenPCrH Ligante PCr monodentado
DFT:B3LYP/3-21G	$-7.695,50 \times 10^3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$-7.695,71 \times 10^3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
DFT:B3LYP/6-31G	$-7.733,12 \times 10^3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$-7.733,22 \times 10^3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
DFT:B3LYP/6-311G	$-7.734,38 \times 10^3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$-7.734,59 \times 10^3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Através da análise dos valores encontrados, percebe-se que para o complexo CuenPCrH, a estrutura com o ligante fosfocreatina comportando-se como monodentado e com o ligante etilenodiamina comportando-se como bidentado é mais estável se comparado a outra estrutura proposta, dado que a energia em módulo desta é maior, sendo a diferença de energia calculada pelo DFT: B3LYP/6-311G entre os dois complexos de 210 kJ.mol^{-1} .

Sendo assim, a estrutura mais provável para o complexo, segundo o mínimo de energia de formação, determinado pelo procedimento DFT: B3LYP/6-311G é a estrutura quadrado planar levemente distorcida com o ligante etilenodiamina atuando como bidentado e a fosfocreatina como ligante monodentado. Assim o próton que aparece na espécie CuPCrenH, não deve ser referente à poliamina e sim ao grupamento guanidino da PCr, por isso não se observa interação entre a en e a PCr na espécie CuPCrenH, como foi predito pelo estudo potenciométrico.

7.6

Discussão geral dos resultados dos sistemas binários e ternários Cu(II):PCr:PA

Através das técnicas utilizadas para os sistemas binários Cu(II):PCr e Cu(II):PA e ternários Cu(II):PCr:PA, observamos que no complexo CuPCr o ligante PCr apesar, de 3 possíveis átomos doadores, se coordena com comportamento bidentado a esse íon metálico. A coordenação deve ser através do átomo de nitrogênio do grupamento guanidino e do átomo de oxigênio do grupamento fosfato. A interação que antes acontecia entre esses grupamentos no ligante puro é quebrada com a coordenação ao íon cobre. O átomo de oxigênio do grupamento carboxilato não se apresenta coordenado ao íon cobre.

Os complexos formados pelo íon cobre e as poliaminas se apresentam mais ou menos estáveis dependendo do tamanho da cadeia e do número de átomos de nitrogênio presentes nas poliaminas. Assim, das diaminas en, tn e Put, o complexo formado CuPut é o menos estável devido a formação de um anel de 7 membros, o que não é favorável ao íon cobre, seguidos pelos complexos Cutn e Cuen. E o complexo formado mais estável é o complexo formado pelo sistema Cu:Spm, pois a Spm se coordena ao íon cobre através de seus quatro átomos de nitrogênio, provendo estabilidade ao complexo.

A partir dos espectros na faixa do visível observamos a seguinte ordem para λ_{max} para os sistemas binários: CuPut (708 nm) < CuPCr (692 nm) < Cutn

(678 nm) < Cu_{en} (666 nm) < Cu_{Spd} (626 nm) < Cu_{Spm} (558 nm). O λ_{\max} em que a espécie Cu_{PCr} é observado é igual a 692 nm. Esse λ_{\max} sugere coordenação por um átomo de nitrogênio e um átomo de oxigênio. O complexo Cu_{Put} é observado em λ_{\max} igual a 708 nm, o que sugere que a Put pode estar se comportando, no pH analisado, como ligante monodentado na formação de complexo com o cobre. Esse comportamento já havia sido observado por Lomozik *et al* [5]. Em pH elevado a Put deve ter comportamento bidentado. Os complexos Cu_{tn} e Cu_{en} são observados em comprimento de onda 678 nm e 666 nm, respectivamente, o que sugere que os dois nitrogênios dos ligantes devem estar se coordenando ao íon cobre, assim ambos os ligantes se comportam como ligantes bidentados. O complexo Cu_{Spd} é observado em λ_{\max} 626 nm, sugerindo, e como observado na potenciometria, que o ligante Spd deve se comportar como tridentado. O ligante Spm deve se comportar como ligante tetradentado, visto que o complexo Cu_{Spm} é observado em λ_{\max} 558 nm. Assim a espectrofotometria do UV Visível ratifica os resultados potenciométricos para os complexos binários de Cu:PCr e Cu:PA.

Os parâmetros g_0 para todos os complexos binários, estão de acordo com os resultados da espectroscopia no UV visível. Os valores dos parâmetros g_0 para os complexos Cu_{PCr} e Cu_{Put} sugerem coordenação por um átomo de nitrogênio e um átomo de oxigênio no sistema Cu:PCr e coordenação por um átomo de nitrogênio no sistema Cu:Put. Os valores dos parâmetros g_0 para os complexos Cu:en e Cu:tn são semelhantes, sugerindo mesma coordenação de ambos. O valor do parâmetro g_0 para o complexo Cu_{Spd} é um pouco menor do que para os complexos bidentados, sugerindo comportamento tridentado desse ligante. Já o valor do parâmetro g_0 para o complexo Cu_{Spm} é um pouco menor do que para o complexo Cu_{Spd}, sugerindo comportamento tetradentado desse ligante

Analisando os espectros dos sistemas ternários Cu:PCr:PA, podemos obter o comprimento de onda máximo para cada espécie Cu_{PCrPA} e verificar a seguinte ordem: Cu_{PCrPut} (688 nm) < Cu_{PCren} (628 nm) < Cu_{PCrSpd} (615 nm) < Cu_{PCrtn} (598 nm) < Cu_{PCrSpm} (557 nm). Verifica-se que todos os λ_{\max} deslocaram, em relação aos complexos binários, para valores mais curtos de λ_{\max} , ou seja, para um comprimento de onda onde o campo ligante é mais forte, o que é justificado pelo maior número de átomos coordenados ao metal.

Os complexos ternários, de um modo geral, apresentam a mesma ordem de grandeza do parâmetro g_0 , sugerindo mesmo modo de coordenação para todos os sistemas. É observado que nas poliaminas en, tn e Put o campo é mais

forte quando o complexo é ternário, já que existem mais átomos coordenados ao metal. No complexo CuPCrSpd observa-se valores de g_0 muito semelhantes para o sistema binário Cu:Spd e ternário, uma vez que tanto no sistema binário quanto no sistema ternário, três átomos de nitrogênio estão coordenados ao íon cobre. Já no complexo CuPCrSpm, o parâmetro g_0 do sistema ternário é correspondente a um campo mais fraco. Isso se deve à coordenação por quatro átomos de nitrogênio ao Cu(II) no complexo binário Cu:Spm e à coordenação por três átomos de nitrogênio e um átomo de oxigênio no complexo ternário. Como o nitrogênio é ligante de campo mais forte que o oxigênio, o campo é mais forte no complexo binário do que no complexo ternário. Se pela espectroscopia Raman, podemos sugerir que a coordenação da PCr nos sistemas ternários é a mesma que no sistema binário Cu:PCr, o modo de coordenação das poliaminas deve ser alterado e todas devem estar se coordenando como ligantes bidentados nos sistemas ternários.

Assim, nos complexos ternários, a PCr continua se coordenando ao Cu(II) através do átomo de nitrogênio do grupamento guanidino e do átomo de oxigênio do grupamento fosfato. As constantes de formação dos complexos ternários, quando as poliaminas se encontram protonadas, têm valores mais altos do que a soma das constantes de formação dos complexos binários correspondentes. Isso indica que deve ocorrer interação entre os ligantes nesses complexos, o que é um fator que causa uma estabilização adicional ao complexo. Essas interações ocorrem em uma faixa de pH, na qual as poliaminas estão protonadas (carga positiva) e a fosfocreatina desprotonada (carga negativa). Estas interações podem ser explicadas como interações eletrostáticas. Através da potenciometria e espectroscopia Raman concluímos que interações entre a PCr e as poliaminas Spd e Spm, quando estas não se encontram protonadas, também acontecem. Como essas poliaminas nos complexos ternários apresentam átomo de nitrogênio não coordenado, uma vez que a ligação é bidentada, a interação entre elas e o grupamento carboxilato da PCr de fato acontece.