

## 8 Resultados e discussão dos sistemas Zn(II):PCr:PA

### 8.1 Potenciometria

#### 8.1.1 Sistemas binários - Zn(II):L

Foram realizadas titulações potenciométricas dos sistemas binários Zn(II):PA e Zn(II):PCr. A figura 39 representa as curvas de titulação potenciométrica dos sistemas Zn(II):PA (en, tn, Put, Spd e Spm) e Zn(II):PCr, razão 1:1. Embora dados existissem na literatura para alguns sistemas [105,106,107], este estudo tornou-se necessário para obter-se todos os valores determinados sob as mesmas condições experimentais. Os valores encontrados estão de acordo com os dados encontrados na literatura. Todos os cálculos para a obtenção dos logaritmos das constantes de formação dos complexos realizados no trabalho 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]. Os valores calculados estão nas tabelas 37 a 42.

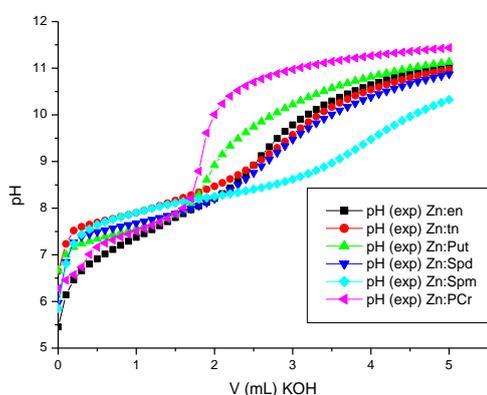


Figura 39 - Curvas de Titulação potenciométrica dos sistemas binários Zn:en, Zn:tn, Zn:Put, Zn:Spd, Zn:Spm e Zn:PCr (Zn:L 1:1)

### 8.1.1.a Sistema Zn:PCr

Tabela 37 – Logaritmos das constantes de formação ( $\log \beta$ ) das espécies para o sistema binário Zn:PCr

Espécie	Log $\beta$
ZnPCr	7,30±0,03
ZnPCrH	14,39±0,05
ZnPCrH <sub>2</sub>	19,68±0,07
ZnPCrH <sub>-1</sub>	-0,028±0,09

As curva de validação entre as constantes de formação calculadas a curva de titulação potenciométrica obtida experimentalmente, e a curva de distribuição de espécie em função do pH, estão representadas pelas figuras 40 e 41, respectivamente.

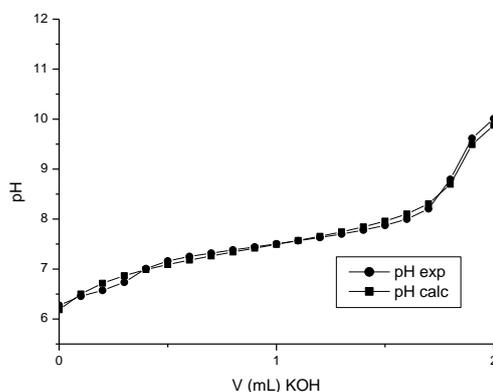


Figura 40 – Curva de validação do sistema binário Zn:PCr (1:1)

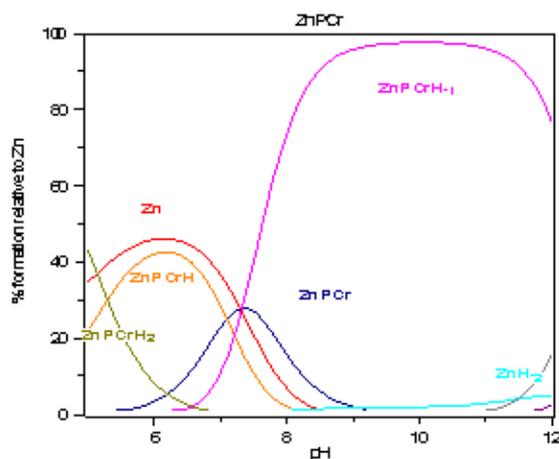


Figura 41 – Distribuição de espécies do sistema binário Zn:PCr (1:1)

A curva de validação, figura 40 apresenta boa concordância com a titulação. Podemos então considerar o modelo proposto, com as constantes utilizadas, adequado para representar o comportamento químico exibido pelo sistema.

Através da figura 41, observa-se comportamento semelhante na distribuição de espécies no complexo formado pela PCr e o íon Zn(II) em comparação com o complexo formado por esse ligante e o íon Cu(II) [47]. A espécie hidrolisada aparece logo em pH próximo ao fisiológico e é a espécie predominante em pH maior que 8. Em pH fisiológico, as espécies ZnPCr e ZnPCrH coexistem praticamente na mesma proporção, porém a partir deste pH a espécie protonada vai desaparecendo e a espécie desprotonada aparece até o pH 9.

### 8.1.1.b Sistema Zn:en

Tabela 38 – Logaritmos das constantes de formação ( $\log \beta$ ) das espécies para o sistema binário Zn:en

Espécie	Log $\beta$	Referência
Znen	$5,89 \pm 0,06$	5,75*
ZnenH	$12,23 \pm 0,06$	
ZnenH <sub>-1</sub>	$-2,76 \pm 0,04$	

\*calculado por Farkas E. *et al* [105].

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 42 e 43, respectivamente.

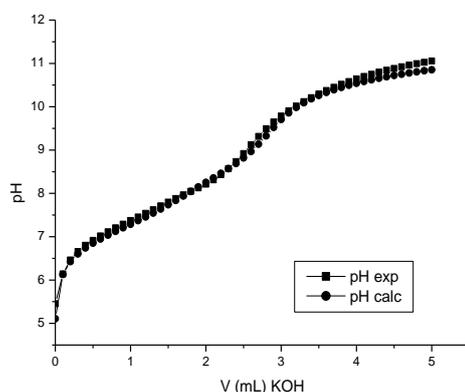


Figura 42 – Curva de validação do sistema binário Zn:en (1:1)

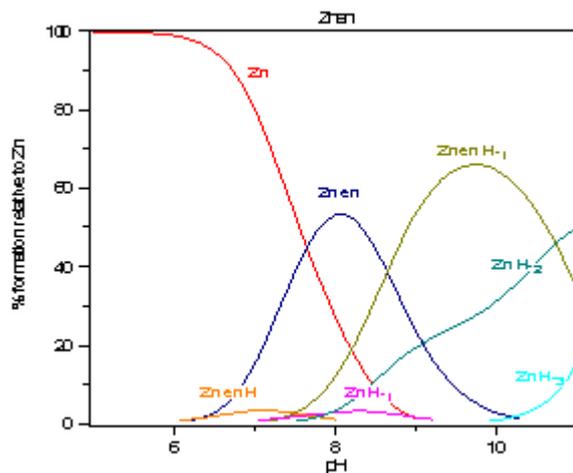


Figura 43 – Distribuição de espécies do sistema binário Zn:en (1:1)

A curva de validação, figura 42 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 43, diagrama de distribuição de espécies em função do pH para o sistema Zn:en, observa-se que até pH fisiológico o zinco aparece na forma de íon livre em sua maior proporção. A espécie protonada aparece em pequena proporção em pH fisiológico e a espécie desprotonada é predominante no pH 8. A partir do pH 9 a espécie predominante passa a ser a espécie hidrolisada que predomina até pH 11.

### 8.1.1.c Sistema Zn:tn

Tabela 39 – Logaritmos das constantes de formação ( $\log \beta$ ) das espécies para o sistema binário Zn:tn

Espécie	Log $\beta$	Referência
Zntn	6,99±0,04	6,00*
ZntnH	14,40±0,06	
ZntnH <sub>2</sub>	22,25±0,08	
ZntnH <sub>.1</sub>	-1,79±0,07	
ZntnH <sub>.2</sub>	-12,22±0,06	
Zn <sub>2</sub> tn <sub>2</sub> H <sub>.2</sub>	-0,49±0,08	

\*calculado por Khanna E. *et al* [106].

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 44 e 45, respectivamente.

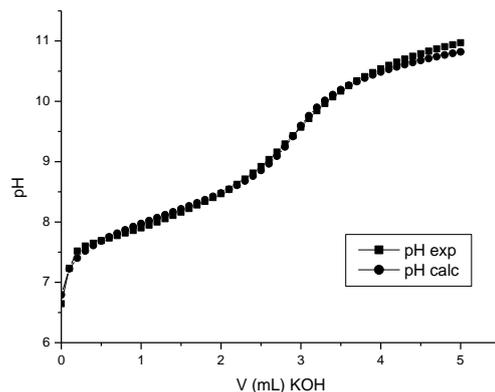


Figura 44 – Curva de validação do sistema binário Zn:tn (1:1)

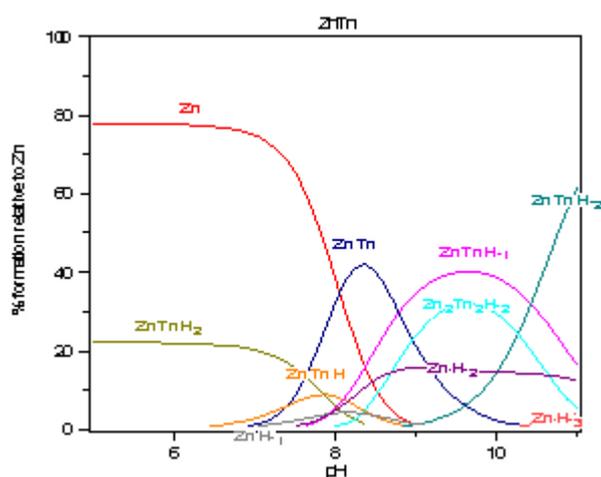


Figura 45 – Distribuição de espécies do sistema binário Zn:tn (1:1)

A curva de validação, figura 44 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 45, diagrama de distribuição de espécies em função do pH para o sistema Zn:tn, observa-se que até pH fisiológico o zinco aparece na forma de íon livre em sua maior proporção. As espécies protonadas aparecem em pH fisiológico e a espécie desprotonada é predominante no pH 8. A partir do pH 9 as espécies predominantes são as espécies hidrolisadas. Comportamento muito semelhante ao do complexo Zn:en

### 8.1.1.d Sistema Zn:Put

Tabela 40 – Logaritmos das constantes de formação ( $\log \beta$ ) das espécies para o sistema binário Zn:Put

Espécie	Log $\beta$
ZnPut	5,22±0,08
ZnPutH	12,99±0,06
ZnPutH <sub>1</sub>	-1,74±0,05
ZnPutH <sub>2</sub>	-11,47±0,05
Zn <sub>2</sub> Put <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	-0,94±0,05

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 46 e 47, respectivamente.

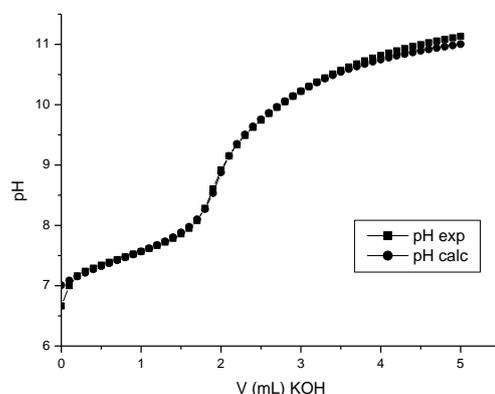


Figura 46 – Curva de validação do sistema binário Zn:Put (1:1)

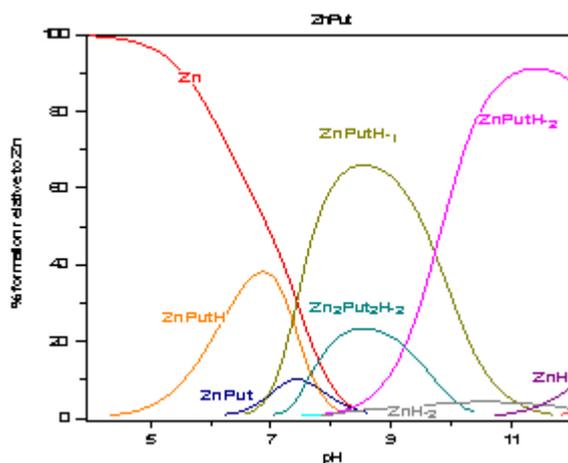


Figura 47 – Distribuição de espécies do sistema binário Zn:Put (1:1)

A curva de validação, figura 46 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 47, diagrama de distribuição de espécies em função do pH para o sistema Zn:Put, observa-se que o zinco predomina na forma de íon livre em pH mais baixo. A espécie protonada aparece em pH fisiológico em maior proporção do que qualquer outra espécie do complexo, porém neste pH as espécies hidrolisadas começam a aparecer e são predominantes a partir do pH 8.

### 8.1.1.e Sistema Zn:Spd

Tabela 41 – Logaritmos das constantes de formação ( $\log \beta$ ) das espécies para o sistema binário Zn:Spd

Espécie	Log $\beta$
ZnSpd	$8,82 \pm 0,04$
ZnSpdH	$17,51 \pm 0,03$
ZnSpdH <sub>3</sub>	$32,42 \pm 0,08$
ZnSpdH <sub>1</sub>	$-1,89 \pm 0,08$

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 48 e 49 respectivamente.

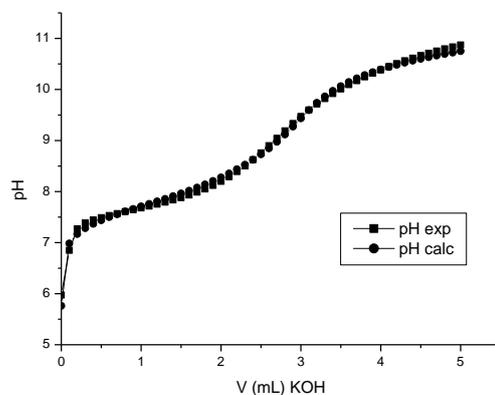


Figura 48 – Curva de validação do sistema binário Zn:Spd (1:1)

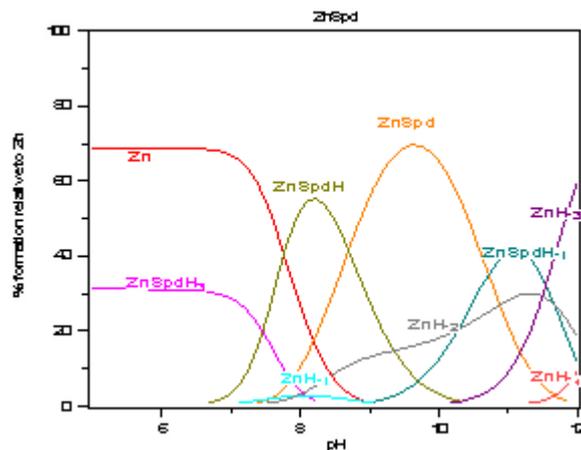


Figura 49 – Distribuição de espécies do sistema binário Zn:Spd (1:1)

A curva de validação, figura 48 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 49, diagrama de distribuição de espécies em função do pH para o sistema Zn:Spd, observa-se que o zinco predomina na forma de íon livre até pH 8, coexistindo com a espécie protonada do complexo. As espécies protonadas aparecem em pH fisiológico em maior proporção do que qualquer outra espécie do complexo. A espécie ZnSpdH é a espécie predominante em pH 8. A espécie desprotonada do complexo aparece e é a espécie predominante em pH 10. A espécie hidrolisada do sistema só começa a aparecer em pH elevado.

### 8.1.1.f Sistema Zn:Spm

Tabela 42 – Logaritmos das constantes de formação ( $\log \beta$ ) das espécies para o sistema binário Zn:Spm

Espécie	Log $\beta$	Referência
ZnSpm	$8,47 \pm 0,01$	7,79*
ZnSpmH	$17,23 \pm 0,02$	
ZnSpmH <sub>2</sub>	$24,81 \pm 0,06$	
ZnSpmH <sub>3</sub>	$33,03 \pm 0,05$	
ZnSpmH <sub>-1</sub>	$-1,86 \pm 0,02$	

\*calculado por Felemez M. *et al* [107]

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 50 e 51, respectivamente.

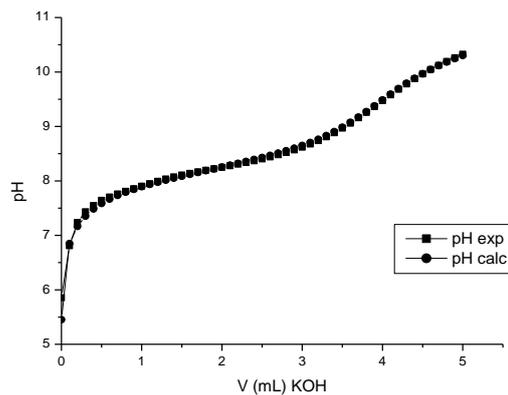


Figura 50 – Curva de validação do sistema binário Zn:Spm (1:1)

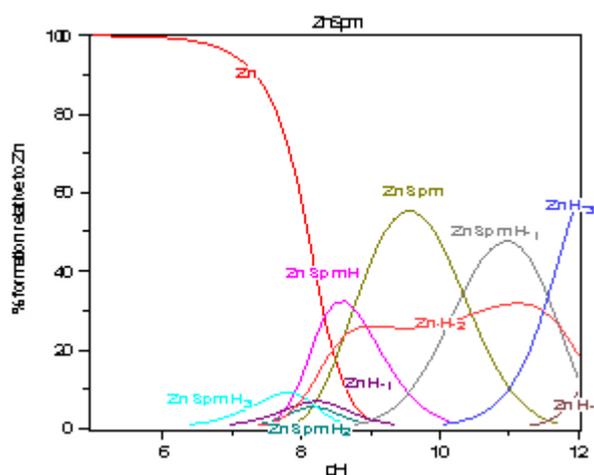


Figura 51 – Distribuição de espécies do sistema binário Zn:Spm (1:1)

A curva de validação, figura 50 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 51, diagrama de distribuição de espécies em função do pH para o sistema Zn:Spm, observa-se que o zinco predomina na forma de íon livre até o pH fisiológico. As espécies protonadas do complexo coexistem em pH fisiológico. A espécie desprotonada do sistema aparece e é a predominante em pH 9,5. A espécie hidrolisada do sistema só começa a aparecer em pH elevado.

Na Tabela 43, são apresentados todos os logaritmos das constantes de formação dos sistemas binários: Zn(II):L (en, tn, Put, Spd, Spm, e PCr).

Tabela 43 – Logaritmos das constantes de formação ( $\log \beta$ ) das espécies para os sistemas binários Zn:L

Espécies	$\log \beta$	Referência
ZnPCr	7,30±0,03	
ZnPCrH	14,39±0,05	
ZnPCrH <sub>2</sub>	19,68±0,07	
ZnPCrH <sub>1</sub>	-0,028±0,09	
Znen	5,89± 0,06	5,75*
ZnenH	12,23±0,06	
Znen(OH)	-2,76 ± 0,04	
Zntn	6,99±0,04	6,00**
ZntnH	14,40±0,06	
ZntnH <sub>2</sub>	22,25±0,08	
ZntnH <sub>1</sub>	-1,79±0,07	
ZntnH <sub>2</sub>	-12,22±0,06	
Zn <sub>2</sub> tn <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	-0,49±0,08	
ZnPut	5,22±0,08	
ZnPutH	12,99±0,06	
ZnPutH <sub>1</sub>	-1,74±0,05	
ZnPutH <sub>2</sub>	-11,47±0,05	
Zn <sub>2</sub> Put <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	-0,94±0,04	
ZnSpd	8,82 ± 0,04	
ZnSpdH	17,51 ± 0,03	
ZnSpdH <sub>3</sub>	32,42 ± 0,086	
ZnSpdH <sub>1</sub>	-1,89 ± 0,08	
ZnSpm	8,48 ± 0,01	7,79***
ZnSpmH	17,23 ± 0,02	
ZnSpmH <sub>2</sub>	24,81 ± 0,06	
ZnSpmH <sub>3</sub>	33,03 ± 0,05	
ZnSpmH <sub>1</sub>	-1,86 ± 0,02	

\*calculados por Farkas E. Et all [105]

\*\*calculado por Khanna E. *et al* [106].

\*\*\*calculados por Felemez M. et all [107]

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 44 as constantes ZnL de formação dos complexos binários.

Tabela 44 – Avaliação da estabilidade dos complexos de zinco(II) com os ligantes nos complexos binários

Espécie ZnL	Log $\beta$
ZnPut	5,22
Znen	5,89
Zntn	6,99
ZnPCr	7,30
ZnSpm	8,48
ZnSpd	8,82

A partir da tabela 44, pode-se observar uma estabilidade maior do composto de zinco com a espermidina e uma estabilidade menor do composto de zinco com a putrescina.

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

Pela semelhança do valor encontrado da constante de estabilidade do complexo formado pelo íon zinco e a PCr e do comportamento no diagrama de distribuição de espécies em função do pH, com o sistema Cu:PCr, é possível sugerir que a PCr esteja se comportando como ligante bidentado também com o íon zinco. No entanto, nesse caso, é necessário outras técnicas para um melhor entendimento do comportamento da PCr com o íon zinco.

As três diaminas en, tn e Put possuem 2 átomos de nitrogênio como doadores de elétrons para o zinco. Assim as diaminas podem se comportar como ligantes bidentados. Observa-se que a espécie mais estável é a Zntn, onde deve ser formado um anel de 6 membros, mais favorável ao íon zinco. A espécie Znen é um pouco menos estável, formando anel de 5 membros. Já é reconhecida a tendência da Put de assumir uma coordenação monofuncional [5,97]. A partir do valor encontrado da constante de estabilidade do complexo, sugerimos que esse possa ser o caso para o complexo formado entre Zn e Put, formando complexo menos estável que com a etilenodiamina e com o 1,3 diaminopropano. Novamente, são necessárias outras técnicas para um melhor entendimento do comportamento da Put com o íon zinco.

Os valores das constantes de formação dos sistemas Zn:Spd e Zn:Spm sugerem o mesmo tipo de comportamento de ambas poliaminas. Os complexos são mais estáveis que os complexos formados pelas diaminas uma vez que essas poliaminas são triamina e tetramina, respectivamente. Nesse caso, podemos sugerir que ambas poliaminas se comportem como tridentadas. O complexo formado por ZnSpm parece ser um pouco menos estável devido a continuação da cadeia não coordenada ao íon zinco, que desfavorece a estabilidade da espécie.

### 8.1.2 Sistemas ternários - Zn:PCr:PA

Os sistemas foram estudados por titulação potenciométrica na proporção Zn: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 52 estão representadas as titulações para os sistemas ternários Zn:PCr:PA. A seguir discutiremos cada sistema individualmente.

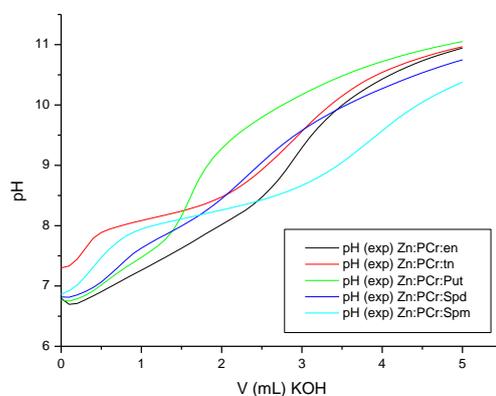


Figura 52 – Curvas de Titulação potenciométrica dos sistemas ternários Zn:PCr:PA (PA= en, tn, Put, Spd, Spm) (1:1:1)

#### 8.1.2.a Sistema Zn:PCr:en

Na figura 53 é apresentado conjuntamente as curvas de titulação potenciométrica para os sistemas binários Zn:PCr e Zn:en e sistema ternário Zn:PCr:en. Na Tabela 45, são apresentados os logaritmos das constantes de formação do complexo ternário do sistema Zn:PCr:en calculados.

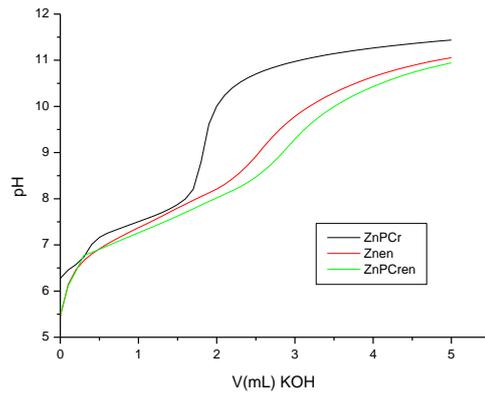


Figura 53 – Curvas de Titulação potenciométrica dos sistemas binários Zn:en e Zn:PCr e do sistema ternário Zn:PCr:en (1:1:1)

Tabela 45 – Logaritmo das constantes de formação ( $\log \beta$ ) das espécies para o sistema ternário Zn:PCr:en

Espécies	$\log \beta$
ZnPCren	13,16±0,06
ZnPCrenH	22,19±0,05
ZnPCrenH <sub>2</sub>	29,49±0,11
ZnPCrenH <sub>3</sub>	36,97±0,05

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 54 e 55, respectivamente.

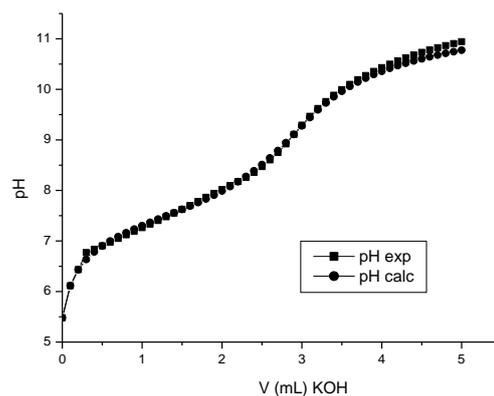


Figura 54 – Curva de validação do sistema ternário Zn:PCr:en (1:1:1)

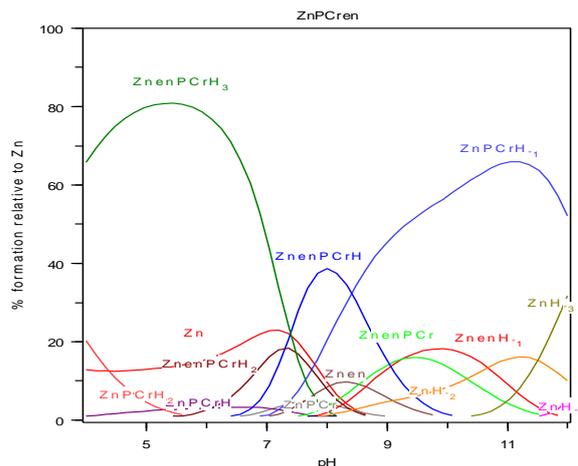


Figura 55 – Distribuição de espécies do sistema ternário Zn:PCr:en (1:1:1)

Apartir da figura 53, observa-se que a curva de titulação do sistema ternário começa em pH similar ao pH do começo da curva do sistema binário Zn:en.

A curva de validação, figura 54 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 Zn:PCr:en, observa-se pelo diagrama de distribuição de espécies em função do pH, figura 55, no começo da titulação, a espécie ZnPCrenH<sub>3</sub> em grande proporção. No pH fisiológico são as espécies protonadas do sistema complexo ternário que predominam. O íon Zn(II) livre não aparece mais em grande proporção como acontecia com o sistema binário do íon com a poliamina. Não foi encontrada espécie hidrolisada do complexo ternário, porém em pH alto a espécie hidrolisada do complexo binário Zn:PCr é a espécie predominante coexistindo com a espécie hidrolisada do complexo binário Zn:en.

### 8.1.2.b Sistema Zn:PCr:tn

Na figura 56 é apresentado conjuntamente as curvas de titulação potenciométrica para os sistemas binários Zn:PCr e Zn:tn e sistema ternário Zn:PCr:tn. Na Tabela 46, são apresentados os logaritmos das constantes de formação do complexo ternário do sistema Zn:PCr:tn calculados.

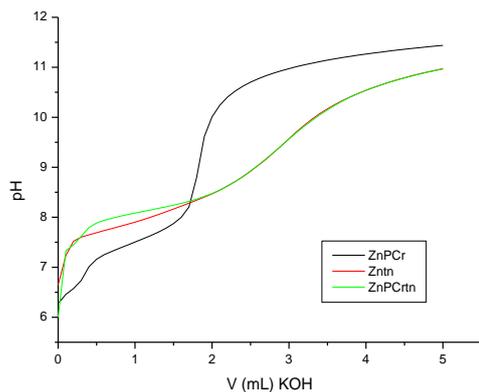


Figura 56– Curvas de Titulação potenciométrica do sistemas binários Zn:tn e Zn:PCr e do sistema ternário Zn:PCr:tn (1:1:1)

Tabela 46 - Logaritmos das constantes de formação ( $\log \beta$ ) das espécies para o sistema ternário Zn:PCr:tn

Espécies	$\log \beta$
ZnPCrtn	$14,29 \pm 0,10$
ZnPCrtnH	$23,67 \pm 0,04$
ZnPCrtnH <sub>3</sub>	$40,22 \pm 0,01$

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 57 e 58, respectivamente.

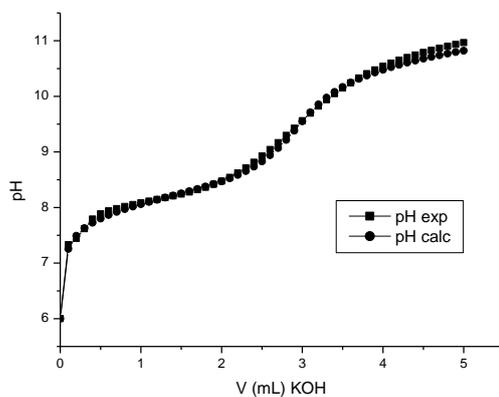


Figura 57 – Curva de validação do sistema ternário Zn:PCr:tn (1:1:1)

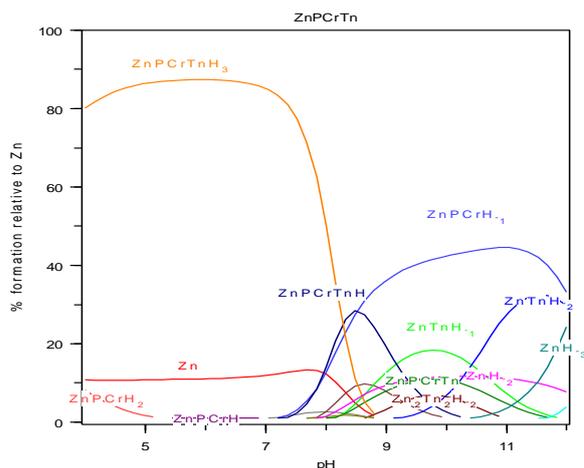


Figura 58 – Distribuição de espécies do sistema ternário Zn:PCr:tn (1:1:1)

Pela figura 56, observa-se que a curva de titulação do sistema ternário começa em pH similar ao pH do começo das curvas dos sistemas binários Zn:tn e Zn:PCr.

A curva de validação, figura 57 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 Zn:PCr:tn, observa-se pelo diagrama de distribuição de espécies em função do pH, figura 58, no começo da titulação, a espécie  $ZnPCrTnH_3$  em grande proporção e essa espécie predomina até pH 8. O íon Zn(II) livre não aparece mais em grande proporção como acontecia com o sistema binário do íon com a poliamina. Não foi encontrada espécie hidrolisada do complexo ternário, porém em pH alto a espécie hidrolisada do complexo binário Zn:PCr é a espécie predominante coexistindo com a espécie hidrolisada do complexo binário Zn:tn e com a espécie desprotonada do sistema ternário.

### 8.1.2.c Sistema Zn:PCr:Put

Na figura 59 é apresentado conjuntamente as curvas de titulação potenciométrica para os sistemas binários Zn:PCr e Zn:Put e sistema ternário Zn:PCr:Put. Na Tabela 47, são apresentados os logaritmos das constantes de formação do complexo ternário do sistema Zn:PCr:Put calculados.

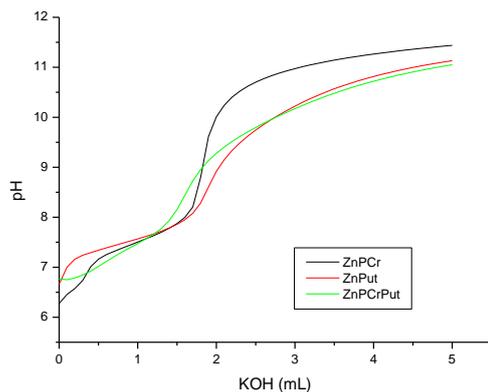


Figura 59– Curvas de Titulação potenciométrica dos sistemas binários Zn:Put e Zn:PCr e do sistema ternário Zn:PCr:Put (1:1:1)

Tabela 47 - Logaritmos das constantes de formação ( $\log \beta$ ) das espécies para o sistema ternário Zn:PCr:Put

Espécie	Log $\beta$
ZnPCrPut	$14,06 \pm 0,07$
ZnPCrPutH	$21,69 \pm 0,08$
ZnPCrPutH-1	$4,55 \pm 0,07$
ZnPCrPutH-2	$-5,94 \pm 0,07$

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 60 e 61, respectivamente.

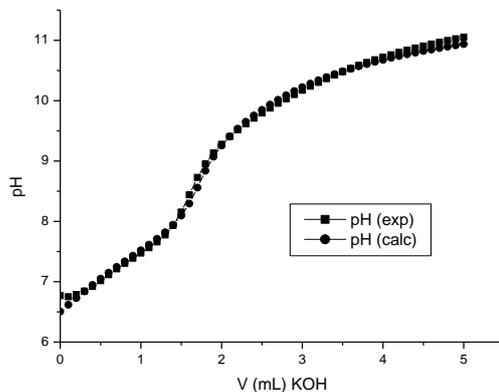


Figura 60 – Curva de validação do sistema ternário Zn:PCr:Put (1:1:1)

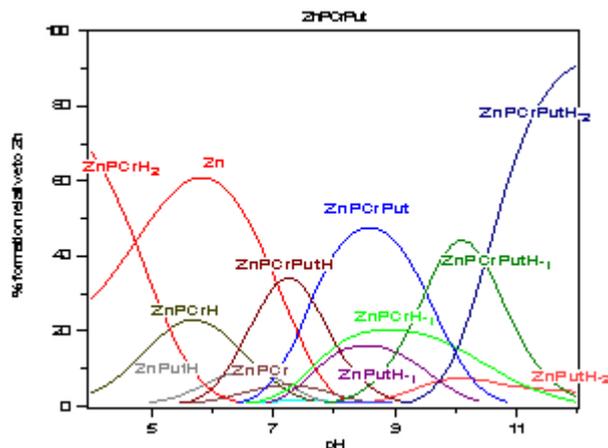


Figura 61 – Distribuição de espécies do sistema ternário Zn:PCr:Put (1:1:1)

Pela figura 59, observa-se que a curva de titulação do sistema ternário começa em pH similar ao pH do começo da curva do sistema binário Zn:Put, porém se afasta conforme a um aumento de pH.

A curva de validação, figura 60 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 Zn:PCr:Put, observa-se pelo diagrama de distribuição de espécies em função do pH, figura 61, observa-se que no começo da titulação são as espécies dos complexos binários que predominam. O íon Zn(II) livre aparece em grande proporção, desaparecendo conforme o pH aumenta até o pH fisiológico para a formação da espécie protonada do complexo ternário. A espécie ZnPCrPutH é a espécie do complexo predominante no pH fisiológico. Neste pH também começa a se formar a espécie desprotonada do complexo ternário, que é a espécie predominante em pH 9. Em pH alto as espécies hidrolisadas do complexo ternário são as espécies predominantes coexistindo com as espécies hidrolisadas dos complexos binários Zn:PCr e Zn:Put.

#### 8.1.2.d Sistema Zn:PCr:Spd

Na figura 62 é apresentado conjuntamente as curvas de titulação potenciométrica para os sistemas binários Zn:PCr e Zn:Spd e sistema ternário Zn:PCr:Spd. Na Tabela 48, são apresentados os logaritmos das constantes de formação do complexo ternário do sistema Zn:PCr:Spd calculados.

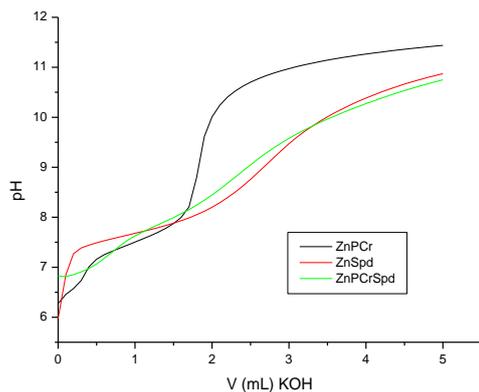


Figura 62 – Curvas de Titulação potenciométrica dos sistemas binários Zn:Spd e Zn:PCr e do sistema ternário Zn:PCr:Spd (1:1:1)

Tabela 48 - Logaritmos das constantes de formação ( $\log \beta$ ) das espécies para o sistema ternário Zn:Spd:PCr

Espécies	$\log \beta$
ZnPcrSpd	$20,79 \pm 0,05$
ZnPcrSpdH	$30,04 \pm 0,03$
ZnPcrSpdH <sub>2</sub>	$37,84 \pm 0,04$
ZnPcrSpdH <sub>3</sub>	$44,94 \pm 0,07$
ZnPcrSpdH <sub>4</sub>	$51,25 \pm 0,07$

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 63 e 64, respectivamente.

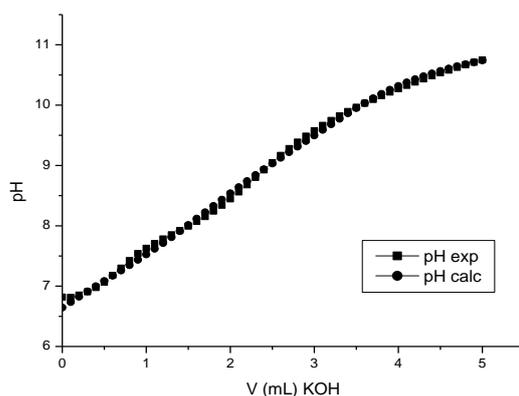


Figura 63– Curva de validação do sistema ternário Zn:PCr:Spd (1:1:1)

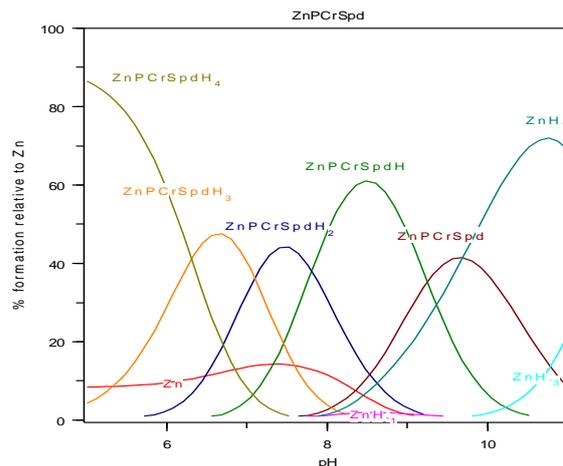


Figura 64 – Distribuição de espécies do sistema ternário Zn:PCr:Spd (1:1:1)

Pela figura 62, observa-se que a curva de titulação do sistema ternário começa em pH um pouco mais alto do que o começo das curvas dos sistemas binários.

A curva de validação, figura 63 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 Zn:PCr:Spd, observa-se pelo diagrama de distribuição de espécies em função do pH, figura 64, que as espécies dos complexos binários desaparecem e logo se formam as espécies do complexo ternário. No pH fisiológico as espécies protonadas  $ZnPCrSpdH_3$  e  $ZnPCrSpdH_2$  coexistem e já começa a se formar a espécie  $ZnPCrSpdH$ , sendo esta a espécie predominante em pH 8,5. A espécie desprotonada do complexo ternário começa a se formar em pH aproximadamente 8.

### 8.1.2.e Sistema Zn:PCr:Spm

Na figura 65 é apresentado conjuntamente as curvas de titulação potenciométrica para os sistemas binários Zn:PCr e Zn:Spm e sistema ternário Zn:PCr:Spm. Na Tabela 49, são apresentados os logaritmos das constantes de formação do complexo ternário do sistema Zn:PCr:Spm calculados.

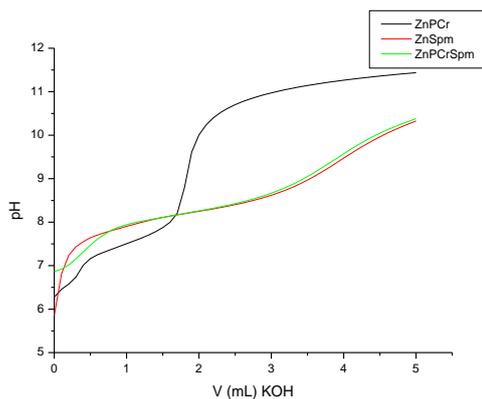


Figura 65– Curvas de Titulação potenciométrica dos sistemas binários Zn:Spm e Zn:PCr e do sistema ternário Zn:PCr:Spm (1:1:1)

Tabela 49 - Logaritmos das constantes de formação ( $\log \beta$ ) das espécies para o sistema ternário Zn:PCr:Spm

Espécie	Log $\beta$
ZnPcrSpm	19,45±0,05
ZnPcrSpmH	28,75±0,02
ZnPcrSpmH3	45,30±0,02
ZnPcrSpmH4	52,77±0,03
ZnPcrSpmH5	58,84±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 66 e 67, respectivamente.

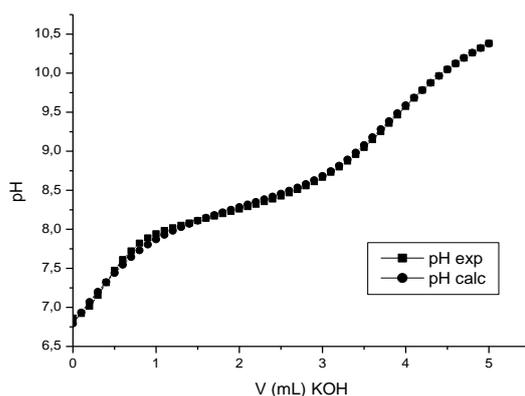


Figura 66– Curva de validação do sistema ternário Zn:PCr:Spm (1:1:1)

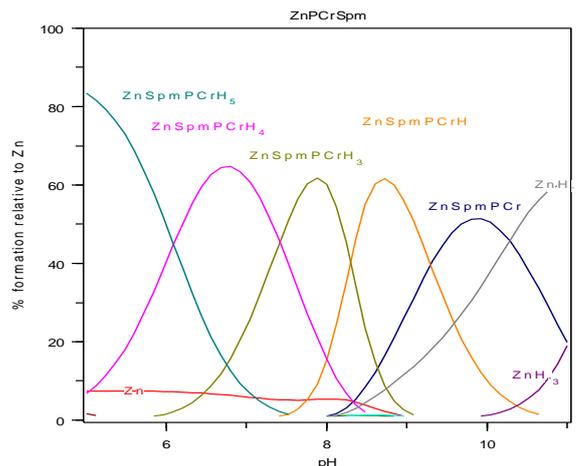


Figura 67 – Distribuição de espécies do sistema ternário Zn:PCr:Spm (1:1:1)

Pela figura 65, observa-se que a curva de titulação do sistema ternário começa em pH um pouco mais alto do que o começo das curvas dos sistemas binários.

A curva de validação, figura 66 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 Zn:PCr:Spm, observa-se pelo diagrama de distribuição de espécies em função do pH, figura 67 um comportamento semelhante ao sistema Zn:PCr:Spd (figura 64). As espécies dos complexos binários desaparecem e logo se formam as espécies do sistema ternário. No pH fisiológico as espécies protonadas  $ZnPCrSpdH_4$  e  $ZnPCrSpdH_3$  coexistem e já começa a se formar a espécie  $ZnPCrSpdH$ , sendo esta a espécie predominante em pH 9. A espécie desprotonada do complexo ternário começa a se formar em pH aproximadamente 8.

### 8.1.3

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

Em todos os sistemas, as espécies ternárias protonadas dos complexos aparecem e são as espécies predominantes logo no começo das titulações. Em pH fisiológico as diversas espécies protonadas dos complexos ternários coexistem e são as espécies predominantes. As espécies desprotonadas dos complexos ternários só aparecem em pHs mais elevados. Para o sistema Zn:PCr:Put é possível observar que em pH inicial, são as espécies do complexo binário Zn:PCr que predominam. As espécies do complexo ternário só aparecem a partir de pH 6. A espécie protonada do complexo ternário é a espécie

predominante do pH fisiológico, onde a espécie desprotonada já começa a existir. Porém essa espécie será predominante em pH mais elevado.

A avaliação da estabilidade dos complexos ternários bem como a possível interação entre os ligantes, Tabela 50, é feita a partir da mesma equação que se usou para avaliar o comportamento dos sistemas Cu:PCr:PA, equação a seguir:

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

Tabela 50 – Avaliação da estabilidade dos complexos ternários de zinco com os ligantes

Espécie	$\log \beta$ (ZnPCrPAHn)	$\log \beta$ (ZnPAHn)+ $\log \beta$ (ZnPCr)	$\Delta \log K$
ZnPCren	13,16	13,19	-0,03
ZnPCrtn	14,29	14,29	0
ZnPCrPut	14,06	12,52	1,54
ZnPCrSpd	20,79	16,12	4,67
ZnPCrSpm	19,45	15,78	3,67
ZnHPCren	22,19	19,53	2,66
ZnHPCrtn	23,67	21,7	1,97
ZnHPCrPut	21,69	20,29	1,40
ZnHPCrSpd	30,04	24,81	5,23
ZnHPCrSpm	28,75	24,53	4,22

Analisando os valores dos logaritmos das constantes de formação dos complexos ZnPCrPA na tabela 50, pode-se verificar a seguinte ordem de estabilidade dos complexos ternários: ZnPCren < ZnPCrPut < ZnPCrtn < ZnPCrSpm < ZnPCrSpd. Observando a ordem de estabilidade pode-se sugerir comportamento diferente entre os complexos de cobre e zinco com as poliaminas e a PCr. Não é observado interação entre a PCr e as diaminas em e tn quando as diaminas não estão protonadas. Porém no sistema Zn:PCr:Put é observado interação entre os ligantes. Essa interação pode indicar o comportamento monodentado da Put com o ion zinco como havia sido sugerido anteriormente pelo baixo valor da constante de formação da espécie ML desse sistema. A interação pode ocorrer entre o átomo de nitrogênio da diamina não coordenado ao zinco e o átomo de oxigênio não coordenado da PCr. Nos complexos ternários formados pelas Spd e Spm, triamina e tetramina respectivamente, podemos 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. Neste caso

observa-se que o complexo do sistema Zn:PCr:Spd é mais estável que o complexo do sistema Zn:PCr:Spm.

Na tabela 50 também se encontra a avaliação da estabilidade dos complexos ternários de zinco com os ligantes quando as poliaminas estão protonadas. Neste caso, verifica-se a seguinte ordem de estabilidade dos complexos ternários:  $ZnPCrPutH < ZnPCrenH < ZnPCrtnH < ZnPCrSpmH < ZnPCrSpdH$ . É possível observar que todos os complexos 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 as cargas dos ligantes com valores opostos. A partir dessas observações é possível sugerir que o modo de coordenação da PCr ao Zn(II) é a mesma nos sistemas ternários e binário, ou seja, existe um átomo de oxigênio da PCr não coordenado ao Zn(II) e que está disponível para interagir com nitrogênios das poliaminas não coordenados ao Zn(II). Se os complexos ternários com as diaminas en e tn desprotonadas não apresentam interação entre os ligantes e a PCr, isso sugere que as diaminas se coordenam como ligantes bidentados ao Zn(II) nos sistemas ternários, não havendo possibilidade de interação. Nos complexos ternários com Spd e Spm desprotonadas é observada interação entre as aminas e a PCr, indicando que nestes sistemas, átomos de nitrogênio das aminas permanecem não coordenados ao zinco. A partir dessas observações, pode-se sugerir que a Spd se comporta como ligante bidentado ao Zn(II) no complexo ternário. Sendo o complexo formado pela Spm e a PCr um pouco menos estável do que o complexo formado pela Spd e a PCr, pode-se sugerir que o comportamento da Spm também é bidentado no complexo ternário porém a continuação de cadeia de carbono que permanece não coordenado ao zinco e não interage com a PCr do sistema Zn:PCr:Spm, torna esse complexo menos estável.

Na tabela 51 se encontram as constantes de estabilidade ( $\log\beta_{MPCrPA}$ ) encontradas para os complexos ternários formados pelos íons cobre e zinco, as poliaminas e a PCr. Observa-se que os complexos formados pelo íon Cu(II) são mais estáveis do que os complexos formados pelo íon Zn(II).

Tabela 51 – Constantes da estabilidade ( $\log \beta$ ) dos complexos ternários de Cu(II) e Zn(II) nos complexos estudados CuPCrPA e ZnPCrPA

Espécie	$\log \beta$ (CuPCrPA)	$\log \beta$ (ZnPCrPA)
MPCren	17,94	13,16
MPCrtn	17,63	14,29
MPCrPut	16,58	14,06
MPCrSpd	22,05	20,79
MPCrSpm	25,33	19,45

## 8.2 Raman

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

Assim como para o íon cobre, a espectroscopia Raman foi uma das técnicas utilizadas com a finalidade de esclarecer a coordenação dos ligantes com o íon zinco nos sistemas binários e ternários. A partir da potenciometria pôde-se sugerir um comportamento da PCr com o íon zinco, porém outras técnicas foram necessárias para se esclarecer a coordenação da PCr nos sistemas. A princípio sugerimos que a coordenação deveria ser pelo átomo de nitrogênio do grupamento guanidino e pelo 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 Raman para todos os sistemas binários e ternários de zinco. Com os espectros dos ligantes puro (capítulo 7.4.A), é possível 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 Zn:PCr e Zn:PA e razão 1:1:1 nos sistemas Zn:PCr:PA.

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.

### 8.2.1 Raman dos sistemas binários e ternários

As atribuições das absorções dos complexos binários do íon metálico zinco com a PCr e zinco com as poliaminas e dos complexos ternários Zn:PCr:PA (en, tn, Put, Spd e Spm) encontram-se a seguir, nas tabelas 52 a 62.

A ligação de hidrogênio intramolecular do grupamento fosfato ao NH do grupamento guanidino que antes ocorria na molécula de PCr pura, é quebrada devido à coordenação ao íon metálico Zn(II) formando complexos [100]. Isto pode ser observado nas tabelas 52 e 58-62 pelo deslocamento das bandas  $\nu(\text{PO})_s$  e  $\nu(\text{P-OH})_{\text{ass}}$  observadas em número de onda  $987\text{ cm}^{-1}$  e  $1061\text{ cm}^{-1}$  na molécula livre de PCr, para número de onda mais baixo nos complexos de zinco. Por outro lado, a banda de  $\nu(\text{PO})_{\text{ass}}$ , observado em  $1169\text{ cm}^{-1}$  no espectro de PCr, no espectro de complexos de zinco se desloca para número de onda mais alto, indicando a coordenação através deste grupo.

A banda do grupamento guanidino observado em  $1686\text{ cm}^{-1}$  no espectro de PCr, desloca para número de onda mais alto e mais baixo nos espectros do complexos dos sistemas Zn:PCr e Zn:PCr:PA. Esses deslocamentos referem-se à coordenação da PCr ao Zn(II) através deste grupamento e também devido à cisão da ligação de hidrogênio intramolecular. Ocorre deslocamento também da banda de  $1465\text{ cm}^{-1}$ , referente ao grupo C=N, indicando mais uma vez coordenação do íon metálico por esse grupo.

Em nossos espectros Raman pode ser visto uma banda muito intensa e alargada na faixa de 3500-3000, que é típico de estudos em solução aquosa. É nessa faixa que aparecem as bandas referentes aos estiramentos das bandas  $\text{NH}_2$  e NH. No sistema do complexo binário Zn:PCr, tabela 52, observamos deslocamento da banda NH para número de onda mais alto e mais baixo, indicando que esse grupo participa da coordenação ao íon metálico. No sistema binário Cu:PCr (Tabela 24) a banda referente a essa ligação, desloca para número de onda mais baixo indicando o enfraquecimento da ligação N-H. No caso do complexo Zn:PCr parece que essa ligação não é enfraquecida com a mesma intensidade. Isso pode indicar que a coordenação do Zn(II) com a PCr é um pouco menos intensa, ou menos estável, do que a coordenação do Cu(II) com a PCr, através do grupo guanidino, comportamento também observado pelos valores das constantes de formação dos dois complexos. Nos espectros dos sistemas ternários, observamos deslocamentos para números de onda referentes ao estiramento NH, indicando que esse grupo também participa da coordenação ao íon metálico nestes sistemas.

Não foi observado deslocamento da banda referente  $\nu(\text{CO})_s$  em nenhum sistema, binário ou ternário. Porém o deslocamento da banda referente a  $\nu(\text{CO})_{\text{ass}}$  foi observado no sistema binário Zn:PCr e assim surgiu dúvida quanto ao comportamento da PCr neste sistema. Nos sistemas ternários esse deslocamento não é observado exceto para o sistema Zn:PCr:Put. No caso do sistema ternário, esse deslocamento poderia ser explicado pela interação que ocorre entre o grupo carboxilato de PCr e a Put no complexo deste sistema, mesmo a Put encontrando-se desprotonada no pH em que foi realizado a análise do espectro Raman.

Os deslocamentos das bandas de estiramento  $\text{NH}_2$ ,  $\delta\text{N-H}$ , e C-N, são observados nos espectros para os sistema Zn(II) com poliaminas, Tabelas 53 a 57, indicando a formação dos complexos binários Zn:PA (en, tn, Put, Spd e Spm), através da coordenação desse íon metálico pelo grupamento amino desses ligantes.

Na potenciometria, foi levantada a hipótese da Put ter comportamento monodentado com o íon zinco. Esse comportamento foi avaliado pela espectroscopia Raman. Comparando o espectro Raman do complexo Zn:Put nos pHs 7 e 11, Tabela 55, pode ser observado algumas diferenças entre eles. Ambas as bandas de deformação N-H ( $1532$  e  $1450 \text{ cm}^{-1}$ ) sofrem deslocamentos no complexo em pH 11, enquanto em pH 7 apenas uma banda sofre deslocamento. As bandas de estiramento C-N sofrem deslocamentos no complexo no pH 7 e pH 11, mas no último, em duas bandas. Podemos sugerir a partir da análise dos espectros que no pH fisiológico a Put está se coordenando com o íon zinco como ligante monodentado, como indica o valor da constante de formação da espécie ZnPut. Em pH bem mais alto a Put poderia estar se comportando como ligante bidentado, quando são formadas as espécies hidrolisadas.

Foram encontradas também a presença de bandas referentes às ligações Zn-N e Zn-O na região afastada em alguns sistemas. Essas bandas são um pouco mais difíceis de serem visualizadas.

Tabela 52 - Principais absorções no Raman nos espectros de PCr e complexo Zn:PCr (1:1) no pH 7 (solução 0,5 mol L<sup>-1</sup>)

Atribuições	PCr pH=7	ZnPCr pH=7
v NH	3422, 3291	3361, 3299
v (CH) <sub>ass</sub> CH <sub>2</sub>	3036	3015
v (CH)CH <sub>3</sub>	2948	2941
v (CH) <sub>ass</sub> CH <sub>3</sub>	2834	2915
v C=N	1686, 1465	1715, 1671, 1436
H <sub>2</sub> O	1655	
v <sub>ass</sub> COO <sup>-</sup>	1595	1607, 1580
v <sub>s</sub> COO <sup>-</sup>	1396	1392
v <sub>ass</sub> (P=O)	1169	1195
v <sub>ass</sub> (P-OH)	1061	1003
v <sub>s</sub> (P-OH)	987	930
H <sub>2</sub> O	982	980
v Zn-N		416 <sup>a</sup>
v Zn-O		316 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Banda de deconvolução

Tabela 53 - Principais absorções no Raman nos espectros de en e complexo Zn:en (1:1) no pH 7 (solução 0,5 mol L<sup>-1</sup>)

Atribuições	en pH=7	Znen pH=7
v NH <sub>2</sub>	3219	3135
v NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	3081	
v CH <sub>2</sub>	2983, 2945	3094, 3066
H <sub>2</sub> O	1639	1629
δ N-H	1521, 1463	1559, 1459
C-N	1060	1065
v NH <sub>2</sub> wag	834	
Zn-N		452 <sup>a</sup> , 417 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Banda de deconvolução

Tabela 54 - Principais absorções no Raman nos espectros de tn e complexo Zn:tn (1:1) no pH 8 (solução 0,5 mol L<sup>-1</sup>)

Atribuições	tn pH=7	Zntn pH=8
v NH <sub>2</sub>	3242, 3215	3271, 3189
v NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	2982, 2951	
v CH <sub>2</sub>	2892	2929
H <sub>2</sub> O	1634	1648
δ N-H	1452	1553, 1519
C-N	1209	1193
Zn-N		460 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Banda de deconvolução

Tabela 55 - Principais absorções no Raman nos espectros de Put e complexo Zn:Put (1:1) nos pHs 7 e 11 (solução 0,5 mol L<sup>-1</sup>)

Atribuições	Put pH=7	ZnPut pH=7	Put pH=9	ZnPut pH=11
v NH <sub>2</sub>	3236	3095	3234	3152
v NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	3010	3058	3007	
v CH <sub>2</sub>	2981 2942	2977, 2924	2977, 2929	2995, 2974
H <sub>2</sub> O	1639		1640	1627
δN-H	1531 1451	1559, 1453	1532, 1450	1554, 1424
C-N	1181	1158	1171	1094, 1050
Zn-N		441 <sup>a</sup>		504 <sup>a</sup> , 427 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Banda de deconvolução

Tabela 56 - Principais absorções no Raman nos espectros de Spd e complexo Zn:Spd (1:1) no pH 9,5 (solução 0,5 mol L<sup>-1</sup>)

Atribuições	Spd pH=8,5	ZnSpd pH=9,5
v NH <sub>2</sub>	3217, 3180	3220
v NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	3117, 3021	
v CH <sub>2</sub>	2946	2941, 2925
H <sub>2</sub> O	1641	
δN-H	1553	1452, 1401
C-N	1199	1129
Zn-N		478 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Banda de deconvolução

Tabela 57 - Principais absorções no Raman nos espectros de Spm e complexo Zn:Spm (1:1) no pH 9 (solução 0,5 mol L<sup>-1</sup>)

Atribuições	Spm pH=9	ZnSpm pH=9
v NH <sub>2</sub>	3214, 3173	3212
v NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	3097, 3057	3034
v CH <sub>2</sub>	2975, 2947	2971, 2949, 2929
H <sub>2</sub> O	1639	1636
δ N-H	1557	1517, 1485, 1447
C-N	1187	1245, 1217, 1195, 1167
Zn-N		471 <sup>a</sup> , 458 <sup>a</sup> , 392 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Banda de deconvolução

Tabela 58 - Principais absorções no Raman nos espectros de PCr, en e complexo Zn:PCr:en (1:1:1) no pH 8 (solução 0,5 mol L<sup>-1</sup>)

Atribuições	PCr pH=7	en pH=7	ZnPCren pH=8
v NH	3422,3291		3439, 3321
v NH <sub>2</sub>		3219	3244, 3212
C-H		2983,2945	2797
v NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>		3081	2995
v (CH) <sub>ass</sub> CH <sub>2</sub>	3036		
v (CH)	2948		
v (CH) <sub>ass</sub> CH <sub>3</sub>	2837		2831
v C=N	1686, 1465		1696, 1660, 1468
v <sub>ass</sub> COO <sup>-</sup>	1595		1596
δ N-H		1521, 1463	1553, 1510, 1468
v <sub>s</sub> COO <sup>-</sup>	1396		1393
v <sub>ass</sub> (P=O)	1169		1197
v <sub>ass</sub> (P-OH)	1061		1019 <sup>a</sup>
v C-N		1060	1075
v <sub>s</sub> (P-OH)	987		965
H <sub>2</sub> O	980		987
δNH <sub>2</sub>		834	916
v Zn-N			500 <sup>a</sup> , 452 <sup>a</sup>
v Zn-O			316 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Banda de deconvoluçãoTabela 59 - Principais absorções no Raman nos espectros de PCr, tn e complexo Zn:PCr:tn (1:1:1) no pH 9 (solução 0,5 mol L<sup>-1</sup>)

Atribuições	PCr pH=9	tn pH=9	ZnPCrtn pH=9
v NH	3440,3372		3398, 3341
v NH <sub>2</sub>		3213,3165	3278, 3212
v NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>		2980	3061
v (CH) <sub>ass</sub> CH <sub>2</sub>	3019		3021
v (CH)	2947		2979
v (CH) <sub>ass</sub> CH <sub>3</sub>	2834		2884
C-H		2914,2872	2944
v C=N	1681, 1467		1703, 1671,1425
H <sub>2</sub> O		1635	1637
v <sub>ass</sub> COO <sup>-</sup>	1591		1598 <sup>a</sup>
δ N-H		1454	1451
v <sub>s</sub> COO <sup>-</sup>	1396		1395
C-N		1181	1171
v <sub>ass</sub> (P=O)	1167		1213
v <sub>ass</sub> (P-OH)	1058		1034 <sup>a</sup> , 1019 <sup>a</sup>
v <sub>s</sub> (P-OH)	988		971
H <sub>2</sub> O	980		980
v Zn-N			459 <sup>a</sup> , 425 <sup>a</sup>
v Zn-O			326 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Banda de deconvolução

Tabela 60 - Principais absorções no Raman nos espectros de PCr, Put e complexo Zn:PCr:Put (1:1:1) no pH 7 (solução 0,5 mol L<sup>-1</sup>)

Atribuições	PCr pH=9	Put pH=9	ZnPCrPut pH=8,5
v NH	3440,3372		3428, 3363
v NH <sub>2</sub>		3234	
v NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>		3007	
v (CH) <sub>ass</sub> CH <sub>2</sub>	3019		3016
v (CH)	2947		2950
v (CH) <sub>ass</sub> CH <sub>3</sub>	2834		2897
C-H		2977,2929	
v C=N	1681, 1467		1698, 1476 <sup>a</sup>
v <sub>ass</sub> COO <sup>-</sup>	1591		1605, 1594 <sup>a</sup>
δ N-H		1532, 1450	1563,1549 <sup>a</sup> , 1452 <sup>a</sup>
v <sub>s</sub> COO <sup>-</sup>	1396		1398, 1388 <sup>a</sup>
v C-N		1171	1222
v <sub>ass</sub> (P=O)	1167		1185
v <sub>ass</sub> (P-OH)	1058		1009 <sup>a</sup>
v <sub>s</sub> (P-OH)	988		972
H <sub>2</sub> O	980		
v Zn-N			393 <sup>a</sup>
v Zn-O			357 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Banda de deconvolução

Tabela 61 - Principais absorções no Raman nos espectros de PCr, Spd e complexo Zn:PCr:Spd (1:1:1) no pH 8,5 (solução 0,5 mol L<sup>-1</sup>)

Atribuições	PCr pH=9	Spd pH=8,5	ZnPCrSpd pH=8,5
v NH	3440,3372		3372, 3350
v NH <sub>2</sub>		3217,3180	3271, 3231
v NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>		3117,3021	3058
v (CH) <sub>ass</sub> CH <sub>2</sub>	3019		3019
v (CH)	2947		2946
v (CH) <sub>ass</sub> CH <sub>3</sub>	2834		2771
C-H		2946	2964
v C=N	1681, 1467		1693, 1675, 1452
H <sub>2</sub> O		1641	1637
v <sub>ass</sub> COO <sup>-</sup>	1591		1593
δ N-H		1553	1556
v <sub>s</sub> COO <sup>-</sup>	1396		1395
C-N		1199	1213
v <sub>ass</sub> (P=O)	1167		1181
v <sub>ass</sub> (P-OH)	1058		1060,1052
v <sub>s</sub> (P-OH)	988		964
H <sub>2</sub> O	980		988
v Zn-N			469 <sup>a</sup> , 396 <sup>a</sup>
v Zn-O			314 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Banda de deconvolução

Tabela 62 - Principais absorções no Raman nos espectros de PCr, Spm e complexo Zn:PCr:Spm (1:1:1) no pH 9 (solução 0,5 mol L<sup>-1</sup>)

Atribuições	PCr pH=9	Spm pH=9	ZnPCrSpm pH=9
v NH	3440,3372		3383, 3341
v NH <sub>2</sub>		3214,3173	3279, 3259
v NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>		3097,3057	
v (CH) <sub>ass</sub> CH <sub>2</sub>	3019		3026
v (CH)	2947		2952
v (CH) <sub>ass</sub> CH <sub>3</sub>	2834		2881
C-H		2975,2947	
v C=N	1681, 1467		1669, 1447
H <sub>2</sub> O		1639	1635
v <sub>ass</sub> COO <sup>-</sup>	1591		1589 <sup>a</sup>
δ N-H		1557,1453	1541
v <sub>s</sub> COO <sup>-</sup>	1396		1401
C-N		1187	1213
v <sub>ass</sub> (P=O)	1167		1185
v <sub>ass</sub> (P-OH)	1058		1043 <sup>a</sup>
v <sub>s</sub> (P-OH)	988		971
H <sub>2</sub> O	980		980
v Zn-N			470 <sup>a</sup>
v Zn-O			316 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Banda de deconvolução

### 8.3

#### Cálculo do mínimo de energia de formação global e Modelagem molecular

Com o intuito de reforçar as propostas e esclarecer os modos de coordenação e comportamentos dos ligantes propostos pelas outras técnicas para os complexos Zn:PCr, Zn:Put e Zn:PCr:Put, desempenhou-se cálculos mecânico-quânticos empregando o programa computacional Gaussian 03W [91], com o procedimento teoria do funcional de densidade (DFT), o funcional B3LYP e bases distintas, 3-21G, 6-31G e 6-311G, para estruturas propostas dos complexos.

Ressalta-se que todos os cálculos, tanto dos complexos binários como do ternário, foram feitos supondo-se a molécula no vácuo. Optou-se por desconsiderar o efeito de solvatação nos cálculos teóricos nesses casos, devido ao tempo computacional requerido para incluí-lo.

### 8.3.1 Sistema Zn:PCr

Com a finalidade de esclarecer o modo de coordenação da PCr com o íon zinco, complementou-se com cálculos teóricos, os dados obtidos por potenciometria e espectroscopia Raman. Foram feitos então cálculos mecânico-quânticos empregando o programa computacional Gaussian03W [91], com o procedimento teoria do funcional de densidade (DFT), o funcional B3LYP e bases distintas, 3-21G, 6-31G e 6-311G, para estruturas propostas para o complexo. Foram feitos cálculos de otimização, para as moléculas com a fosfocreatina comportando-se como bidentada ou tridentada e, ainda, com o centro metálico quadrado planar e tetraédrico.

As energias das moléculas otimizadas a partir das estruturas inicialmente quadrado planares se transformaram em tetraédricas distorcidas, e apresentaram os mesmos valores energéticos, tanto para as estruturas com a PCr se comportando com ligante bidentado como para as estruturas com a PCr se comportando como ligante tridentado, na base 3-21G. Isto ocorre porque as estruturas tetraédricas distorcidas são mais estáveis para as moléculas propostas.

Em relação ao comportamento assumido pelo ligante PCr no complexo, podem-se visualizar os resultados na tabela 63. A diferença de energia calculada pelo DFT: B3LYP/6-311G entre o complexo bidentado coordenando-se pelo O do fosfato e pelo N do guanidino e para o bidentado coordenando-se pelo O do carboxilato e pelo N do guanidino foi de  $80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  e para o tridentado de  $201,76 \times 10^3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Sendo a estrutura mais estável para o complexo, a PCr se comportando como bidentada coordenando-se pelo O do fosfato e pelo N do guanidino.

Tabela 63 - E (RB + HF - LYP) em  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para o complexo tetraédrico ZnPCr bidentado e tridentado

E (RB + HF - LYP)	[ZnPCr(H <sub>2</sub> O)] <sup>+</sup> Coordenando pelo oxigênio do fosfato e pelo nitrogênio do guanidino	[ZnPCr(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> Coordenando pelo oxigênio do carboxilato e pelo nitrogênio do guanidino	[ZnPCr(H <sub>2</sub> O)] Coordenando pelos oxigênios do carboxilato e do fosfato e pelo nitrogênio do guanidino
DFT:B 3LYP/ 3-21G	-7.761,63 x 10 <sup>3</sup> kJ.mol <sup>-1</sup>	-7.761,52 x 10 <sup>3</sup> kJ.mol <sup>-1</sup>	-7.560,94 x 10 <sup>3</sup> kJ.mol <sup>-1</sup>
DFT:B 3LYP/ 6-31G	-7.799,30 x 10 <sup>3</sup> kJ.mol <sup>-1</sup>	-7.799,22 x 10 <sup>3</sup> kJ.mol <sup>-1</sup>	-7.597,62x 10 <sup>3</sup> kJ.mol <sup>-1</sup>
DFT:B 3LYP/ 6- 311G	-7.800,50 x 10 <sup>3</sup> kJ.mol <sup>-1</sup>	-7.800,42 x 10 <sup>3</sup> kJ.mol <sup>-1</sup>	-7.598,74 x 10 <sup>3</sup> kJ.mol <sup>-1</sup>

Assim, foi feita a modelagem molecular para esta estrutura da PCr se coordenando com o íon zinco pelo átomo de oxigênio do fosfato e pelo átomo de nitrogênio do guanidino, porém, sem o hidrogênio do carboxilato que deve estar desprotonado no pH em que a molécula, ZnPCr(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> deve existir, figura 68. O cálculo foi efetuado na base 6-311+G\* que considera uma melhor distribuição eletrônica para a molécula.

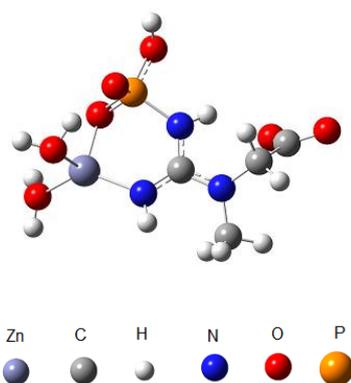


Figura 68 – Estrutura proposta para a espécie ZnPCr(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, do sistema Zn:PCr (1:1) (base 6-311 + G \*)

### 8.3.2 Sistema Zn:Put

A partir dos resultados potenciométricos e espectroscópicos Raman do complexo ZnPut em pH=7, foi sugerido comportamento monodentado da Put com o íon zinco. Porém o resultado espectroscópico Raman do complexo ZnPut em pH=11, onde somente as espécies hidrolisadas existem, foi sugerido que a Put poderia ter comportamento bidentado com o íon zinco. Assim foram necessários os cálculos mecânico-quânticos empregando o programa computacional Gaussian03W[91], com o procedimento teoria do funcional de densidade (DFT), o funcional B3LYP e bases distintas, 3-21G, 6-31G e 6-311G, para estruturas propostas para o complexo. Foram feitos cálculos de otimização, para as moléculas com a Put comportando-se como monodentada ou bidentada na espécie ZnPut, e ainda com o centro metálico quadrado planar e tetraédrico.

Por meio da análise dos valores encontrados para energia, observou-se que a energia da molécula otimizada a partir das moléculas inicialmente quadrado planares e tetraédricas apresentaram o mesmo valores energéticos tanto para a monodentada como para a bidentada na base 3-21G. Isto ocorre, pois as estruturas otimizadas das moléculas inicialmente quadrado planares tornam-se tetraédricas distorcidas.

Os resultados dos cálculos teóricos da energia mínima de formação global para diferentes estruturas propostas encontram-se na tabela 64. A diferença de energia calculada pelo DFT: B3LYP/6-311G entre as estruturas foi de  $200,73 \times 10^3 \text{kJ.mol}^{-1}$ , sendo o complexo com o ligante putrescina atuando como monodentado, que possui a presença de três águas coordenadas, o mais estável se comparado ao complexo com o ligante putrescina atuando como bidentado.

Tabela 64 - E (RB + HF - LYP) em  $\text{KJ.mol}^{-1}$  para a espécie do complexo tetraédrico ZnPut monodentado e bidentado

E (RB + HF - LYP)	$[\text{ZnPut}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$	$[\text{ZnPut}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$
DFT:B3LYP/3-21G	$-5.948,62 \times 10^3 \text{kJ.mol}^{-1}$	$-5.748,99 \times 10^3 \text{kJ.mol}^{-1}$
DFT:B3LYP/6-31G	$-5.977,15 \times 10^3 \text{kJ.mol}^{-1}$	$-5.776,47 \times 10^3 \text{kJ.mol}^{-1}$
DFT:B3LYP/6-311G	$-5.977,99 \times 10^3 \text{kJ.mol}^{-1}$	$-5.777,26 \times 10^3 \text{kJ.mol}^{-1}$

Sendo assim, a estrutura mais provável para o cátion complexo, segundo o mínimo de energia de formação, determinado pelo procedimento DFT: B3LYP/6-311G é a estrutura tetraédrica distorcida com o ligante putrescina atuando como monodentado, figura 69.

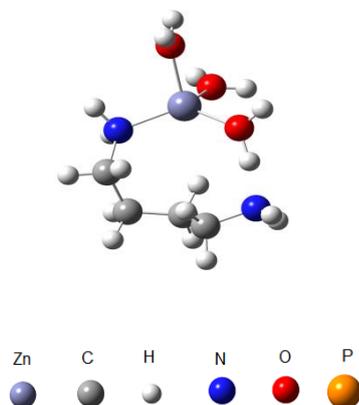


Figura 69 – Estrutura proposta para a espécie ZnPut, do sistema Zn:Put (1:1) (base 6-311 + G \*)

### 8.3.3 Sistema Zn:PCr:Put

A partir do cálculo da constante de estabilidade do complexo ternário e dos resultados obtidos para o complexo binário ZnPut, foi necessário o estudo da estabilidade do complexo Zn:PCr:Put a fim de elucidar o comportamento do ligante putrescina neste sistema ternário. Com este intuito, foram feitos cálculos computacionais para as moléculas com a Put comportando-se como monodentada ou bidentada. Foram realizados cálculos mecânico-quânticos empregando o programa computacional Gaussian03W [91], com o procedimento teoria do funcional de densidade (DFT), o funcional B3LYP e bases distintas, 6-31+G e 6-311+G, para estruturas propostas para o complexo. Foram feitos cálculos de otimização, para as moléculas com a Put comportando-se como monodentada ou bidentada na espécie ZnPCrPut, e ainda com o centro metálico quadrado planar e tetraédrico.

Analisando-se os resultados encontrados, percebeu-se que as energias das moléculas otimizadas a partir das estruturas inicialmente quadrado planares, que se transformaram em tetraédricas distorcidas, apresentaram os mesmos valores energéticos tanto para a Put monodentada como para a bidentada, na base 6-31+G. Isto ocorre porque as estruturas tetraédricas distorcidas são mais estáveis para as moléculas propostas.

Em relação ao comportamento assumido pelo ligante putrescina no complexo, podem-se visualizar os resultados na tabela 65. A diferença de energia calculada pelo DFT: B3LYP/6-311+G entre as duas estruturas propostas foi de  $200,63 \times 10^3 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , sendo o complexo com o ligante putrescina atuando como monodentado, que possui a presença de uma água coordenada ao zinco, o mais estável se comparado ao complexo com o ligante putrescina atuando como bidentado, onde se formaria duas ligações Zn-N no complexo.

Tabela 65 - E (RB + HF - LYP) em  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para o complexo tetraédrico ZnPutPCr monodentado e bidentado

E (RB + HF - LYP)	ZnPutPCr(H <sub>2</sub> O)	ZnPutPCr
DFT:B3LYP/6-31+G	$-8.304,27 \times 10^3 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$-8.103,72 \times 10^3 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
DFT:B3LYP/6-311+G	$-8.305,53 \times 10^3 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$-8.104,90 \times 10^3 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Sendo assim, a estrutura mais provável para o cátion complexo, segundo o mínimo de energia de formação, determinado pelo procedimento DFT: B3LYP/6-311+G é a estrutura tetraédrica distorcida com o ligante putrescina atuando como monodentado e o ligante PCr atuando como bidentado, figura 70.

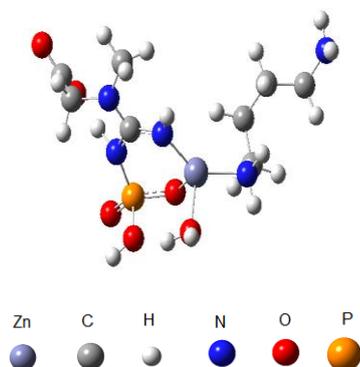


Figura 70 – Estrutura proposta para a espécie ZnPCrPut, do sistema Zn:PCr:Put (1:1:1) (base 6-311+G)

O estudo de modelagem molecular foi realizado também para a espécie protonada do complexo. Como é possível ver na figura 71, é possível sugerir uma interação eletrostática entre o grupamento amino protonado da poliamina e o átomo de oxigênio do grupamento carboxilato, negativamente carregado.

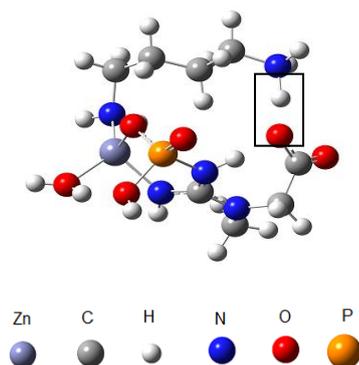


Figura 71 – Estrutura proposta para a espécie ZnPCrPutH, do sistema Zn:PCr:Put (1:1:1) (base 6-311 + G \*)

## 8.4 RMN <sup>1</sup>H

Os espectros obtidos, das soluções dos ligantes puros, dos sistemas binários Zn:PCr e Zn:Put (1:1) e sistemas ternários Zn:PCr:PA, (1:1:1), se encontram no apêndice 4.

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) foi mais uma técnica utilizada com a finalidade de ratificar a coordenação dos ligantes com o íon zinco nos sistemas binários e ternários.

Foram realizadas análises de RMN <sup>1</sup>H para os ligantes puros, para o sistemas binários Zn:PCr e Zn:Put e para o sistemas ternários de zinco, com o objetivo de fazer uma comparação e observar possíveis deslocamentos dos picos referentes a cada hidrogênio da molécula. Todos os espectros foram realizados na razão 1:1 nos sistemas ZnPCr e Zn:Put e razão 1:1:1 nos sistemas Zn:PCr:PA.

As análises de RMN <sup>1</sup>H 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.

### 8.4.1 Sistemas binários

#### 8.4.1.a Sistema Zn:PCr

A análise de RMN <sup>1</sup>H para o sistema Zn:PCr foi realizada em pH 7,1. Os deslocamentos se encontram na tabela 66.

Primeiramente foi realizada uma análise de RMN  $^1\text{H}$  da PCr pura que mostrou um simpleto a  $\delta$  2,97 ppm referente aos hidrogênios do grupo  $\text{CH}_3$ , e um simpleto a  $\delta$  3,88 ppm referente aos hidrogênios do grupo  $\text{CH}_2$ . O grupamento  $\text{CH}_2$  se liga diretamente ao grupamento carboxilato e o  $\text{CH}_3$  se encontra próximo a esse grupamento.

No espectro do sistema Zn:PCr não foi observado deslocamento significativo nos picos referentes aos hidrogênios dos grupamentos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$  da PCr, sugerindo que o grupamento carboxilato não participa da coordenação ao íon zinco e o átomo de oxigênio da fosfocreatina que se coordena ao íon zinco pertence ao grupamento fosfato.

Tabela 66– Deslocamentos químicos de RMN  $^1\text{H}$  da PCr e ZnPCr

Posição	$\delta$ $^1\text{H}$ (ppm) - PCr	$\delta$ $^1\text{H}$ (ppm) – ZnPCr pH= 7,1
$\text{CH}_2$	3,88 (2H, s)	3,92 (2H, s)
$\text{CH}_3$	2,97 (3H, s)	3,02 (3H, s)

#### 8.4.1.b Sistema Zn:Put

As análises de RMN  $^1\text{H}$  para o sistema ZnPut foram realizadas em pH 7 e 11. Os deslocamentos encontram-se na tabela 67.

Primeiramente foi realizada uma análise de RMN  $^1\text{H}$  da Put pura que mostrou um multiplete a  $\delta$  1,72 ppm referentes aos dois hidrogênios do carbono 2 e dois hidrogênios do carbono 3 e um tripleto a  $\delta$  3,02 ppm referentes aos hidrogênios dos carbonos 1 e 4.

A amostra do complexo em pH 11 mostrou um alargamento expressivo dos picos sugerindo uma forte interação dos hidrogênios da Put com o metal zinco que ocorre devido ao momento quadrupolar do núcleo  $^{67}\text{Zn}$  ( $I = 5/2$ ). Os sinais dos hidrogênios ligados aos carbonos 2 e 3 a  $\delta$  1,73 ppm se deslocaram para  $\delta$  1,52 ppm e os sinais dos hidrogênios ligados aos carbonos 1 e 4 a  $\delta$  3,02 ppm se deslocaram para  $\delta$  2,72 ppm, esta forte blindagem ocorreu devido ao complexo estar na forma hidrolisada. As hidroxilas anulam a carga positiva do zinco ( $\text{Zn}^{2+}$ ) e o seu excesso sugere uma geração de carga negativa que causou um efeito de blindagem sobre os hidrogênios da Put. Neste pH, portanto a Put está ligada ao íon zinco na forma bidentada. No espectro do complexo em pH 7 não foram observados deslocamentos dos picos dos hidrogênios comparados à Put pura, isso ocorreu porque em pH 7 a poliamina ainda não se encontra coordenada ao íon zinco. Foi possível observar pela distribuição de espécies, figura 47, que em pH 7 apesar de existir as espécies ZnPut e ZnPutH, estas

aparecem em muito menor proporção do que o íon zinco puro, ou seja, não coordenado à poliamina.

Tabela 67 – Deslocamentos químicos de RMN  $^1\text{H}$  da Put e ZnPut

Posição	$\delta^1\text{H}$ (ppm) - Put	$\delta^1\text{H}$ (ppm) – ZnPut pH= 7	$\delta^1\text{H}$ (ppm) – ZnPut pH= 11
H <sub>1</sub> e H <sub>4</sub>	3,02 (4H, t)	3,00 (4H, t)	2,72 (4H, t)
H <sub>2</sub> e H <sub>3</sub>	1,73 (4H,m)	1,70 (4H, m)	1,52 (4H, m)

#### 8.4.2 Sistemas ternários

As análises realizadas de RMN  $^1\text{H}$  para os sistemas Zn:PCr:PA se encontram nas tabelas 68-72.

##### 8.4.2.a Sistema Zn:PCr:en

A análise do RMN  $^1\text{H}$  para o sistema Zn:PCr:en foi realizada em pH 8,1. Esse pH foi escolhido pois neste pH a espécie ZnPCrenH é a predominante e a espécie ZnPCren começa a aparecer. Os deslocamentos se encontram na tabela 68.

Foi realizada uma análise de RMN  $^1\text{H}$  da en pura que mostrou um simpleto a  $\delta$  3,34 ppm referente aos quatro hidrogênios dos carbonos 1 e 2.

No espectro de  $^1\text{H}$  RMN do sistema Zn:PCr:en foi observado que houve alargamento dos picos, o que sugere uma interação dos ligantes com o metal. Não foram observados deslocamentos significativos nos picos referentes aos hidrogênios dos grupamentos CH<sub>3</sub> e CH<sub>2</sub> da PCr, o que sugere que, como no sistema binário, também no sistema ternário a coordenação da PCr ao Zn(II) é através dos grupamentos guanidino e fosfato. Este resultado reforça a proposta da potenciometria e espectroscopia Raman.

O sinal referente aos hidrogênios ligados aos carbonos 1 e 2 da en a  $\delta$  3,34 ppm se deslocou para  $\delta$  3,10 ppm. Esta forte blindagem deve ocorrer devido à espécie hidrolisada que aparece neste pH. O deslocamento significativo dos hidrogênios ligados a ambos carbonos da en indica a coordenação bidentada da poliamina ao Zn(II).

Tabela 68– Deslocamentos químicos de RMN  $^1\text{H}$  da PCr, en e ZnPCren

Posição	$\delta^1\text{H}$ (ppm) - en	$\delta^1\text{H}$ (ppm) - PCr	$\delta^1\text{H}$ (ppm) – ZnPCren pH= 8,1
<b>CH<sub>2</sub></b>		3,88 (2H, s)	3,92 (1H, s)
<b>CH<sub>3</sub></b>		2,97 (3H, s)	3,03 (1H, s)
<b>H<sub>1</sub> e H<sub>2</sub></b>	3,34 (4H, s)		3,10 (4H, s)

#### 8.4.2.b

##### Sistema Zn:PCr:tn

A análise do RMN  $^1\text{H}$  para o sistema Zn:PCr:tn foi realizada em pH 8,1. Esse pH foi escolhido pois neste pH não há coexistência de muitas espécies, o que ocorre nos demais pHs. Os deslocamentos se encontram na tabela 69.

Foi realizada uma análise de RMN  $^1\text{H}$  da tn pura que mostrou um tripleto a  $\delta$  3,04 ppm referente aos quatro hidrogênios dos carbonos 1 e 3 e um multipletto a  $\delta$  2,00 ppm referente aos dois hidrogênios do carbono 2.

No espectro de  $^1\text{H}$  RMN do sistema Zn:PCr:tn foi observado que houve alargamento dos picos, o que sugere uma interação dos ligantes com o metal. Não foram observados deslocamentos significativos nos picos referentes aos hidrogênios dos grupamentos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$  da PCr, o que sugere que, como no sistema binário, também no sistema ternário a coordenação da PCr ao Zn(II) é pelos grupamentos guanidino e fosfato. Este resultado reforça a proposta da potenciometria e espectroscopia Raman.

Os sinais dos hidrogênios ligados aos carbonos 1 e 3 da tn a  $\delta$  3,04 ppm se deslocaram para  $\delta$  3,15 ppm, e do hidrogênio ligado ao carbono 2 da tn a  $\delta$  2,00 ppm se deslocou para  $\delta$  2,10 ppm.

O deslocamento referente ao hidrogênios ligados aos carbonos 1 e 3, indicam coordenação do Zn(II) aos nitrogênios da tn ligados a esses carbonos, comportamento também sugerido pelo estudo potenciométrico. O deslocamento do sinal observado referente ao hidrogênio ligado ao carbono 2 deve ocorrer devido à proximidade aos carbonos ligados aos nitrogênios que participam da coordenação.

Tabela 69– Deslocamentos químicos de H $^1$  RMN da PCr, tn e ZnPCrtn

Posição	$\delta^1\text{H}$ (ppm) - tn	$\delta^1\text{H}$ (ppm) - PCr	$\delta^1\text{H}$ (ppm) – ZnPCrtn pH= 8,1
<b>CH<sub>2</sub></b>		3,88 (2H, s)	3,94 (1H, s)
<b>CH<sub>3</sub></b>		2,97 (3H, s)	3,05 (3H, s)
<b>H<sub>1</sub> e H<sub>3</sub></b>	3,04 (4H, t)		3,15 (4H, t)
<b>H<sub>2</sub></b>	2,00 (2H, m)		2,10 (2H, m)

### 8.4.2.c Sistema Zn:PCr:Put

A análise do RMN  $^1\text{H}$  para o sistema Zn:PCr:Put foi realizada em pH 8,7. Esse pH foi escolhido pois neste pH a espécie ZnPCrPut é a espécie predominante e aparece em maior proporção do que as outras espécies presentes. Os deslocamentos se encontram na tabela 70.

Na amostra de RMN  $^1\text{H}$  do sistema Zn:PCr:Put em pH 8,7 foi observado que houve alargamento dos picos, o que sugere uma interação do ligante com o metal. Não foram observados deslocamentos significativos nos picos referentes aos hidrogênios dos grupamentos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$  da PCr, o que sugere comportamento da PCr no sistema ternário idêntico ao comportamento no sistema binário. Este resultado reforça a proposta da potenciometria, espectroscopia Raman e cálculos teóricos da energia de estabilidade dos complexos. Também não é observado um deslocamento significativo dos picos referentes aos hidrogênios ligados aos carbonos 2 e 3 da Put. No entanto, há desdobramento dos picos referentes aos hidrogênios ligados aos carbonos 1 e 4 da Put. O deslocamento do pico foi de cerca de 0,15 ppm, ou seja, metade do que foi observado no complexo binário ZnPut em pH 11, onde é sugerido que a Put atua como ligante bidentado. Assim, no caso da espécie ZnPCrPut do complexo ternário, mais uma vez é sugerido o comportamento monodentado de Put com o íon zinco.

Tabela 70 – Deslocamentos químicos de RMN  $^1\text{H}$  da PCr, Put e ZnCrPut

Posição	$\delta^1\text{H}$ (ppm) - Put	$\delta^1\text{H}$ (ppm) - PCr	$\delta^1\text{H}$ (ppm) – ZnPCrPut pH= 8,7
$\text{CH}_2$		3,88 (2H, s)	3,90 (1H, s)
$\text{CH}_3$		2,97 (3H, s)	2,99 (1H, s)
$\text{H}_1$ e $\text{H}_4$	3,02 (4H, t)		2,85 (8H, m)
$\text{H}_2$ e $\text{H}_3$	1,73 (4H, m)		1,70 (4H, m)

### 8.4.2.d Sistema Zn:PCr:Spd

A análise do RMN  $^1\text{H}$  para o sistema Zn:PCr:Spd foi realizada em pH 9,5. Esse pH foi escolhido pois neste pH a espécie ZnPCrSpd é a espécie predominante. Os deslocamentos se encontram na tabela 71.

Foi realizada uma análise de RMN  $^1\text{H}$  da Spd pura que mostrou um multipletto a  $\delta$  3,13 ppm referente aos oito hidrogênios dos carbonos 1, 7, 4 e 5,

um multiplete a  $\delta$  2,12 ppm referente a dois hidrogênios do carbono 6 e um multiplete a  $\delta$  1,79 ppm referente aos quatro hidrogênios dos carbonos 2 e 3.

No espectro de RMN  $^1\text{H}$  do sistema Zn:PCr:Spd foi observado que houve alargamento dos picos, o que sugere uma interação dos ligantes com o metal. Não foram observados deslocamentos significativos nos picos referentes aos hidrogênios dos grupamentos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$  da PCr, o que sugere que, como no sistema binário, também no sistema ternário a coordenação da PCr ao Zn(II) é pelos grupamentos guanidino e fosfato. Este resultado reforça a proposta da potenciometria e espectroscopia Raman. O sinal referente aos hidrogênios ligados aos carbonos 2 e 3 da Spd a  $\delta$  1,79 ppm não apresentou deslocamento significativo. No entanto, há maior deslocamento dos picos referentes aos hidrogênios ligados aos carbonos 1, 7, 4 e 5 da Spd, indicando comportamento diferenciado desses carbonos na coordenação da Spd ao Zn(II) no complexo ternário. Como os estudos potenciométricos, a análise do RMN  $^1\text{H}$  indica que a coordenação da Spd ao Zn(II) no complexo ternário deve ser bidentada, sendo a coordenação através dos nitrogênios separados por uma cadeia de três carbonos. Ou seja, a coordenação deve ser através dos nitrogênios ligados aos carbonos 7, 4 e 5. A cadeia de carbonos onde se encontra os hidrogênios referentes aos carbonos 1, 2 e 3 não participa da coordenação ao íon metálico. O deslocamento do sinal observado referente ao hidrogênio ligado ao carbono 6 deve ocorrer devido à proximidade desse carbono ligados aos nitrogênios que participam da coordenação.

Tabela 71– Deslocamentos químicos de RMN  $^1\text{H}$  da PCr, Spd e ZnPCrSpd

Posição	$\delta^1\text{H}$ (ppm) - Spd	$\delta^1\text{H}$ (ppm) - PCr	$\delta^1\text{H}$ (ppm) – ZnPCrSpd pH= 9,5
<b>CH<sub>2</sub></b>		3,88 (2H, s)	3,90 (1H, s)
<b>CH<sub>3</sub></b>		2,97 (3H, s)	3,01 (3H, s)
<b>H<sub>1</sub>, H<sub>7</sub>, H<sub>4</sub> e H<sub>5</sub></b>	3,13 (8H, m)		2,90 (6H, m)
<b>H<sub>6</sub></b>	2,12 (2H, m)		1,89 (2 H, m)
<b>H<sub>2</sub> e H<sub>3</sub></b>	1,79 (4H, m)		1,67 (2 H, t)

#### 8.4.2.e

##### Sistema Zn:PCr:Spm

A análise do RMN  $^1\text{H}$  para o sistema Zn:PCr:Spm foi realizada em pH 9,8. Esse pH foi escolhido pois neste pH a espécie ZnPCrSpm é a espécie predominante. Os deslocamentos se encontram na tabela 72.

Foi realizada uma análise de RMN  $^1\text{H}$  da Spm pura que mostrou um multiplete a  $\delta$  3,08 ppm referente aos doze hidrogênios dos carbonos 1', 3', 1 e 4, um multiplete a  $\delta$  2,04 ppm referente a quatro hidrogênios do carbono 2' e um multiplete a  $\delta$  1,73 ppm referente aos quatro hidrogênios dos carbonos 2 e 3.

No espectro de RMN  $^1\text{H}$  do sistema Zn:PCr:Spm foi observado que houve alargamento dos picos, o que sugere uma interação dos ligantes com o metal. Não foram observados deslocamentos significativos nos picos referentes aos hidrogênios dos grupamentos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$  da PCr, o que sugere que, como no sistema binário, também no sistema ternário a coordenação da PCr ao Zn(II) é pelos grupamentos guanidino e fosfato. Este resultado reforça a proposta da potenciometria e espectroscopia Raman. O sinal referente aos hidrogênios ligados aos carbonos 2 e 3 da Spm a  $\delta$  1,79 ppm não apresentou deslocamento significativo. No entanto, há maior deslocamento dos picos referentes aos hidrogênios ligados aos carbonos 1', 3', 1 e 4 da Spm, indicando comportamento diferenciado na coordenação dos carbonos no complexo ternário. Assim, como nos estudos potenciométricos, a análise do RMN  $^1\text{H}$  indica que a coordenação da Spm ao Zn(II) no complexo ternário deve ser bidentada, sendo a coordenação através de dois nitrogênios que se encontram separados por uma cadeia de três carbonos. Ou seja, a coordenação deve ser através dos nitrogênios ligados a um dos carbonos 1'e 3'. A cadeia de carbonos onde se encontra os 1, 2, 3 e 4, e a outra cadeia lateral onde se encontra os outros carbonos 1'e 3' não participam da coordenação ao íon metálico. O deslocamento do sinal observado referente ao hidrogênio ligado ao carbono 2' deve ocorrer devido à proximidade desse carbono aos carbonos ligados aos nitrogênios que participam da coordenação.

Tabela 72– Deslocamentos químicos de RMN  $^1\text{H}$  da PCr, Spm e ZnPCrSpm

Posição	$\delta^1\text{H}$ (ppm) - Spm	$\delta^1\text{H}$ (ppm) - PCr	$\delta^1\text{H}$ (ppm) – ZnPCrSpm pH= 9,8
$\text{CH}_2$		3,88 (2H, s)	3,93(2H, s)
$\text{CH}_3$		2,97 (3H, s)	3,03 (3H, s)
$\text{H}_1'$ e $\text{H}_3'$ , $\text{H}_1$ e $\text{H}_4$	3,08 (12H, m)		2,93 (14H, m)
$\text{H}_2'$	2,04 (4H, m)		1,91 (4 H, m)
$\text{H}_2$ e $\text{H}_3$	1,73(4H, m)		1,67 (4 H, m)

## 8.5

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

Através das técnicas utilizadas para os sistemas binários Zn(II):PCr e Zn(II):PA e ternários Zn(II):PCr:PA, observamos que os complexos binários formados pelo íon zinco e as poliaminas se apresentam mais ou menos estáveis dependendo do tamanho da cadeia e do número de átomos de nitrogênio doadores presentes nas poliaminas ou dos modos de coordenação desses ligantes. Analisando os valores dos logaritmos das constantes de formação das espécies ZnPCr e ZnPA pode-se verificar a seguinte ordem de estabilidade dos complexos binários:  $ZnPut < Znen < Zntn < ZnPCr < ZnSpm < ZnSpd$ . É observado uma estabilidade maior do complexo de zinco com a Spd e uma estabilidade menor do complexo de zinco com a Put. Das diaminas en, tn e Put, o complexo formado ZnPut é o menos estável devido o modo de coordenação monodentado desse ligante ao íon zinco. A espécie Zntn é mais estável do que a espécie Znen, pois é formado um anel de 6 membros, mais favorável ao íon zinco. Os valores das constantes de formação dos sistemas Zn:Spd e Zn:Spm sugerem o mesmo tipo de comportamento de ambas poliaminas. Porém o complexo formado por ZnSpm parece ser um pouco menos estável devido a continuação da cadeia não coordenada ao íon zinco, que desfavorece a estabilidade da espécie. Observamos através das diversas técnicas utilizadas, potenciometria, espectroscopia Raman, RMN e do cálculo do mínimo de energia de formação global para os complexos, que no complexo do sistema binário Zn:PCr, assim como no complexo do sistema binário Cu:PCr, o ligante PCr apesar de 3 possíveis átomos doadores, se coordena com comportamento bidentado a esse íon metálico, porém nesse caso formando um composto com estrutura tetraédrica. 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 metálico. O átomo de oxigênio do grupamento carboxilato não se apresenta coordenado ao íon zinco e esse grupo se apresenta com carga negativa. A coordenação da PCr ao íon zinco nos complexos ternários não é alterada. A PCr continua se coordenando ao Zn(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 possível interação entre os ligantes nos complexos ternários 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), e podem ser explicadas como interações eletrostáticas.

A interação entre os ligantes também ocorre nos complexos formados pela PCr e as poliaminas desprotonadas Put, Spd e Spm. No caso das duas últimas, pelo comportamento bidentado ao íon zinco, ainda permanecem nitrogênios não coordenados, assim a interação deve ocorrer por esses nitrogênios das poliaminas e o oxigênio não coordenado da PCr. Na espécie ZnPCrPut há interação entre os ligantes porém, através da modelagem molecular para esta espécie, foi observado que a interação que deve ocorrer deve ser intermolecular.