

4

Parte Experimental

4.1

Materiais e Métodos

4.1.1

Lista de reagentes e solventes

Todos os reagentes e solventes utilizados neste trabalho não passaram por qualquer purificação prévia, e apresentam grau de pureza analítico.

1. Ligantes

- dihidrocloridrato de etilenodiamina (Sigma-Aldrich)
- dihidrocloridrato de 1,3-diaminopropano (Sigma-Aldrich)
- dihidrocloridrato de 1,4-diaminobutano (putrescina) (Sigma-Aldrich)
- trihidrocloridrato de espermidina (Sigma-Aldrich)
- tetrahidrocloridrato de espermina (Sigma-Aldrich)
- adenosina 5'-trifosfato dissódico (Sigma-Aldrich)
- fosfocreatina dissódica (Sigma-Aldrich)

2. Sais dos metais

- $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Merck)
- $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Merck)
- $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Merck)
- $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck)

3. Solventes e reagentes

- Água destilada e deionizada
- Etanol absoluto (Merck)
- Éter absoluto (Merck)
- Acetona (Merck)
- Ácido clorídrico concentrado (Merck)
- Ácido nítrico concentrado (Merck)
- Pastilhas de KOH (Merck)
- Cloreto de prata (Merck)
- Cloreto de cálcio (Vetec)

4.1.2

Equipamentos

1. Ponto de Fusão

- As determinações do ponto de fusão dos composto foram realizadas no aparelho MQAPF-302.

2. pHmetro

- As determinações do pH dos compostos foram realizadas com um eletrodo de vidro combinado Metrohn Herisau. O pHmetro foi calibrado com uma solução tampão de pH=7 (Merck), para o ajuste do aparelho e com uma solução tampão de pH=4 (Merck) para ajuste de declividade do eletrodo.

3. Análise Elementar

- As análises elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos compostos obtidos neste trabalho foram feitas num analisador EA 1110 CE Instruments. A dosagem dos cloretos foram feitas segundo descrito na literatura (70).

4. Espectrometria de Absorção Atômica

- As determinações do teor de cobre, cobalto e cádmio foram realizadas no espectrofotômetro de absorção atômica Varian série 1106.

5. Análise Termogravimétrica

- A análise termogravimétrica dos compostos obtidos neste trabalho foram feitas em atmosfera de nitrogênio, numa faixa de temperatura variando de 20-900°C, em um analisador Perkin-Elmer TGA 7.

6. Espectroscopia no Infravermelho

- Os espectros de absorção no infravermelho na região de 4000-450 cm^{-1} foram feitos em pastilhas de KBr e os espectros registrados na região de 700 a 30 cm^{-1} foram feitos em pastilhas de polietileno e ambos foram registrados num aparelho espectrofotômetro Perkin-Elmer FT-IR 2000.

7. Espectroscopia no Ultravioleta-Visível

- Os espectros de absorção no ultravioleta visível foram feitos no espectrofotômetro Perkin-Elmer Lambda 19, utilizando uma cela de quartzo com caminho ótico de 1cm, em água bidestilada e deionizada como referência.

8. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética

- Os espectros de ressonância paramagnética foram obtidos em temperatura ambiente (300K) feitos no equipamento Bruker ESP300E, com frequência modulada de 100 kHz operando a 9.5 GHz (BBanda X). As amostras foram feitas no estado sólido e foram acomodadas em tubos de quartzo. Os valores dos parâmetros de EPR foram obtidos por tratamento e simulação dos espectros experimentais utilizando os programas Windows software Win-EPR e SimFonia, e o programa Weak Pitch Bruker sample pattern.

9. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e Carbono 13

- Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono 13 foram obtidos em temperatura ambiente (300K), e pH das soluções entre 4,0 e 5,0, feitos nos equipamentos Bruker DRX400 e Bruker DRX500. Os espectros foram obtidos na Fiocruz. Os deslocamentos químicos foram expressos em δ (ppm) a partir do padrão interno H_2O .

10. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Cádmiio 113

- Os espectros de ressonância magnética nuclear de cádmio 113 foram obtidos em temperatura ambiente (300K), pH das soluções aquosas entre 4,0 e 5,0, feitos no equipamento Varian 300. Os deslocamentos químicos foram expressos em δ (ppm) a partir do padrão interno $CdSO_4$.

11. Difração de Raio X (Cristalografia)

- Os dados de Raio-X foram coletados em um difratômetro Bruker Kappa X8 APEX II CCD usando radiação $Mo\ K\alpha$ (0,71073 angstrom). As estruturas foram resolvidas por métodos diretos (SHELXS-97) e os refinamentos foram feitos com o pacote SHELXS-97.

12. Cálculos Mecânicos Quânticos

- Os dados dos cálculos teóricos foram obtidos em um Intel Pentium 4, CPU 3,00GHz, 2,0 GB RAM, Windows XP. Os programas utilizados foram Gaussian e Chemcraft.

4.2

Ligantes

4.2.1

Nomes oficiais

- En: 1,2-diaminoetano
- Tn: 1,3-diaminopropano
- Put: 1,4-diaminobutano
- Spd: N-(3aminopropil)butano-1,4-diamino
- Spm: N,N'-bis(3aminopropil)butano-1,3-diamina
- PCr: ácido 2-[metil-(N'fosfonocarbamimidoil)amino] acético
- ATP: ácido 5-(6-aminopurin-9-il)-3,4dihidroxioxolan-2-il metoxi-hidroxi-fosforil-oxi-hidroxi-fosforil-oxifosfônico.

4.2.2

Dados Experimentais do ATP e da PCr

4.2.2.1

Estruturas dos ligantes fosfatados

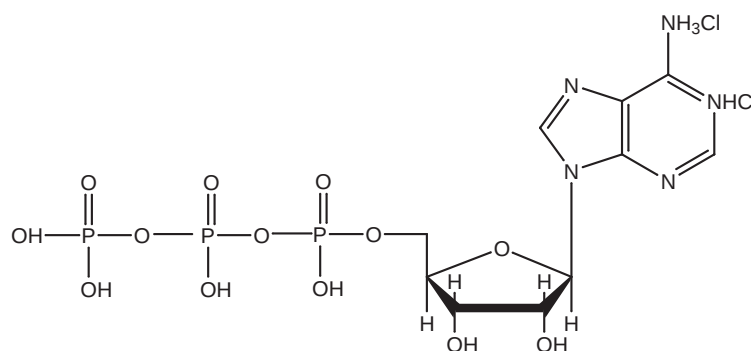


Figura 4.1: Estrutura do ATP

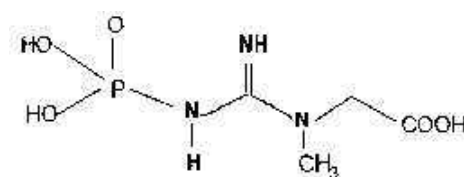


Figura 4.2: Estrutura da PCr

4.2.3

Dados Experimentais das Poliaminas

4.2.3.1

Informações gerais sobre as Poliaminas

Tabela 1: Dados das poliaminas

Dados	<i>En.2HCl</i>	<i>Tn.2HCl</i>
F. M.:	$C_2H_{10}N_2Cl_2$	$C_3H_{12}N_2Cl_2$
Cor	branco	branco
aspecto	cristal	cristal
M.M.	$133g.mol^{-1}$	$147g.mol^{-1}$
P.F.	300°C	246°C (dec.)
pH	4,29	5,64

<i>Put.2HCl</i>	<i>Spd.3HCl</i>	<i>Spm.4HCl</i>
$C_4H_{14}N_2Cl_2$	$C_7H_{22}N_3Cl_3$	$C_{10}H_{30}N_4Cl_4$
branco	branco	branco
cristal	pó	pó
$161g.mol^{-1}$	$254,5g.mol^{-1}$	$348g.mol^{-1}$
280°C(dec.)	257°C (dec.)	310°C (dec.)
5,42	5,16	5,14

4.2.3.2

Estruturas da poliaminas

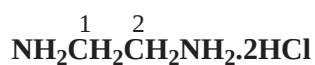


Figura 4.3: Estrutura da Etilenodiamina

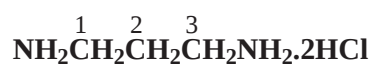


Figura 4.4: Estrutura do 1,3-diaminopropano

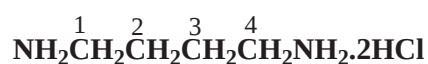


Figura 4.5: Estrutura da Putrescina



Figura 4.6: Estrutura da Espermidina

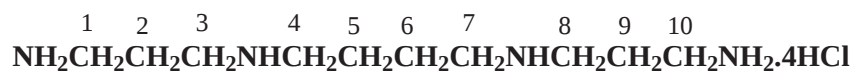


Figura 4.7: Estrutura da Espermina

4.3

Complexos de Cobre

4.3.1

Síntese dos compostos binários $[Cu(H_2O)_2(En)]SO_4$ (CuEn1:1) e $[Cu(En)_2]SO_4$ (CuEn2:1)

Em um bécker solubilizou-se o $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (1 mmol e 2 mmol para os complexos 1:1 e 2:1 respectivamente) em 20 mL de água destilada à temperatura ambiente. À esta solução adicionou-se lentamente e sob agitação o ligante livre ($NH_2(CH_2)_2NH_2$) sem prévia purificação, na estequiometria desejada (1:1 e 2:1 ligante/metal). Durante a adição pode-se visualizar a formação imediata do complexo, devido a mudança de cor da reação, e este apresenta-se solubilizado no meio. A solução contendo o complexo foi mantida em agitação por 20 minutos e foi deixada, à temperatura ambiente, por cerca de 15 dias até o aparecimento dos cristais do complexo obtido.

4.3.2

Dados experimentais dos complexos binários CuEn1:1 e CuEn2:1

4.3.2.1

Informações gerais sobre os compostos

Tabela 2: Dados do complexos de cobre com etilenodiamina

Dados	$[Cu(H_2O)_2(En)]SO_4$	$[Cu(En)_2]SO_4$
F. M.:	$C_2H_{12}N_2O_6SCu$	$C_4H_{16}N_4O_4SCu$
Cor	Azul	Roxo
aspecto	cristal	cristal
M.M.	$255,5 g \cdot mol^{-1}$	$279,5 g \cdot mol^{-1}$
P.F.	$269^\circ C$ (decompõe)	$270^\circ C$ (decompõe)
Rend.	80%	82%
pH	7,0	9,0

4.3.2.2

Análise Elementar

Tabela 3: Análise elementar dos complexos de cobre com etilenodiamina

Composto	C% T(E)	H% T(E)	N% T(E)	Cu% T(E)
CuEn1:1	9,07 (8,65)	4,91 (4,63)	10,58 (9,5)	24,85 (24,24)
CuEn2:1	17,17 (16,66)	5,72 (5,69)	20,03 (18,89)	22,73 (22,50)

4.3.2.3

UV-Visível

Tabela 4: Absorções no Uv-Vis dos complexos binários (Solvente: H_2O)

Compostos	$\lambda(nm)$	$\epsilon(mol^{-1}.cm^{-1})$
$[Cu(H_2O)_2(En)]SO_4$	666	25
$[Cu(En)_2]SO_4$	552	52

4.3.2.4

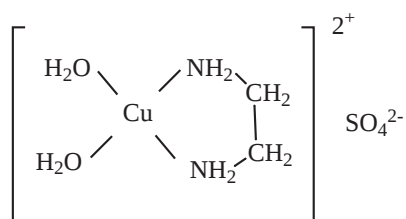
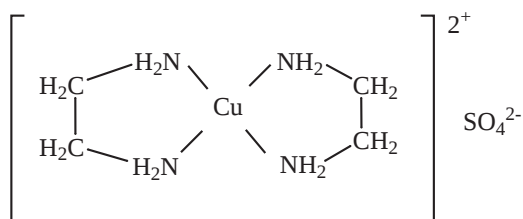
Infravermelho

Tabela 5: Principais absorções no infravermelho (KBr/Polietileno/ cm^{-1})

Absorções	$[Cu(H_2O)_2(En)]SO_4$	$[Cu(En)_2]SO_4$
$\nu(NH_2)$	3296, 3226	3291, 3227
$\nu(CH_2)$	2944, 2883	2926, 2853
$\delta(NH_2)$	1566	1581
$\nu(C - N)$	1033	1040
$\nu(Cu - N)$	441	471
$\nu(Cu - O)$	350	—

4.3.2.5

Estruturas propostas para os complexos binários

Figura 4.8: Estrutura do composto $[Cu(H_2O)_2(En)]SO_4$ Figura 4.9: Estrutura do composto $[Cu(En)_2]SO_4$

4.3.3

Síntese do composto binário $[Cu(H_2O)(PCr)]$ (CuPCr)

Em um becker misturou-se 0,5 mmol de fosfocreatina (seca por 4 horas em estufa à 47°C) com 0,5 mmol de $Cu(OH)_2$ que foi sintetizado segundo descrito em (71), em 4 mL de água destilada. A mistura permaneceu sob agitação constante à temperatura ambiente por 6 horas, quando foi filtrada lentamente para retirada do excesso de $Cu(OH)_2$. Após a filtragem reduziu-se a temperatura para 15°C. Após 4 horas de agitação, a temperatura é reduzida para -10°C, com a solução em repouso, em sistema fechado, contendo o agente dessecante (100 mL H_2SO_4 conc.), observa-se o depósito de um pó azul e fino. O composto foi isolado, lavado com água fria e água fria-éter(5:1), seco em estufa à 47°C por 4 horas e estocado em frasco de vidro âmbar contendo um agente dessecante (cloreto de cálcio).

4.3.4

Dados experimentais do complexo $[Cu(H_2O)(PCr)]$

4.3.4.1

Informações gerais sobre o composto

Tabela 6: Dados do complexo $[Cu(H_2O)(PCr)]$

Dados	$[Cu(H_2O)(PCr)]$
F. M.:	$C_4H_{10}N_3O_6PCu$
Cor	Azul
aspecto	pó
M.M.	$290,5 g.mol^{-1}$
P.F.	210°C (decompõe)
Rend.	37%
pH	6,5

4.3.5

Tentativa de síntese dos compostos ternários $[Cu(PA)(PCr)]$

Em um becker misturou-se 0,5 mmol de fosfocreatina (seca por 4 horas em estufa à 47°C), com 0,5mmol de cloridrato de 1,3-diaminopropano com 0,5 mmol de $Cu(OH)_2$ (sintetizados segundo descrito em (71) em 6 mL de água destilada. A mistura permaneceu sob agitação constante à temperatura ambiente por 6 horas, quando foi filtrada lentamente para retirada do excesso de $Cu(OH)_2$. Após a filtragem reduziu-se a temperatura para 15°C. Após 4 horas de agitação, temperatura é reduzida para -10°C, com a solução em repouso, em

sistema fechado, contendo o agente dessecante (100 mL H_2SO_4 conc.), observa-se o depósito de um pó azul e fino. O composto foi isolado, lavado com água fria e água fria-éter(5:1), seco em estufa à 47°C por 4 horas e estocado em frasco de vidro âmbar contendo um agente dessecante (cloreto de cálcio). Os resultados experimentais indicam a possibilidade de um complexo binário e não o complexo ternário desejado.

O procedimento para obtenção do complexo ternário de cobre com a PCr e o cloridrato de etilenodiamino foi o mesmo. Entretanto na etapa de secagem em estufa à 47°C por 4 horas ocorreu a decomposição do composto.

4.3.6

Dados experimentais do complexo obtido na tentativa de síntese do composto ternário CuTnPCr

4.3.6.1

Informações gerais sobre o composto

Tabela 7: Dados do complexo de cobre com fosfocreatina

Cor	Azul/esverdeado
aspecto	pó
P.F.	212°C (decompõe)
Rend.	45%
pH	6,5

4.3.7

Síntese dos compostos ternários $[Cu(PA)(ATP)] \cdot H_2O \cdot nHCl$

Em um becker foi aquecido 0,25 mmol de ATP, à temperatura de 40°C em estufa durante 2 horas. A seguir ao ATP foi adicionado uma pequena quantidade de água destilada produzindo uma suspensão. Foi adicionado 0,25 mmol da poliamina, sob constante agitação, até a obtenção de uma mistura homogênea que foi mantida em repouso por 6 horas à temperatura ambiente. Após aquecimento da mistura a 40°C, adicionou-se de 0,25 mmol de cloreto de cobre (II) previamente neutralizado com 0,50 mmol de KOH sólido. Após 2 horas de agitação ocorre a formação de um sólido azul. O pH foi mantido na faixa de 6,0 a 6,5 e o sistema aquecido à temperatura 40°C por 6 horas, até o início da formação de grânulos azuis. O sólido foi filtrado, lavado com água e etanol e seco em dessecador. A seguir o composto obtido foi macerado e mantido sob aquecimento à 40°C até ganhar a forma de um pó verde que permaneceu sob aquecimento de 40°C por mais 10 dias. O composto

foi armazenado em frasco de vidro fechado contendo um pequeno cartucho recheado com cloreto de cálcio.

4.3.8

Dados experimentais dos complexos ternários



4.3.8.1

Informações gerais sobre os compostos

Tabela 8: Dados dos complexos ternários de cobre com ATP e as poliaminas

Dados	$[Cu(En)(ATP)]$	$[Cu(Tn)(ATP)]$
F. M.:	$C_{12}H_{26}CuN_7O_{14}P_3Cl_2$	$C_{13}H_{28}CuN_7O_{14}P_3Cl_2$
Cor	verde	verde
aspecto	pó	pó
M.M.	$719,5 g \cdot mol^{-1}$	$733,5 g \cdot mol^{-1}$
P.F.	$119^\circ C$ (dec.)	$126^\circ C$ (dec.)
Rend.	45%	57%
pH	6,0	6,0

Dados	$[Cu(Spd)(ATP)]$	$[Cu(Spm)(ATP)]$
F. M.:	$C_{17}H_{38}CuN_8O_{14}P_3Cl_3$	$C_{20}H_{46}CuN_9O_{14}P_3Cl_4$
Cor	verde	verde
aspecto	pó	pó
M.M.	$841,0 g \cdot mol^{-1}$	$934,50 g \cdot mol^{-1}$
P.F.	$138^\circ C$ (dec.)	$141^\circ C$ (dec.)
Rend.	67%	69%
pH	6,0	6,0

4.3.9

Síntese dos compostos binários tetraclorocupratos $[CuCl_4][PA]$

Em um bécker foram solubilizados 1 mmol de sal do metal $CuCl_2 \cdot 3H_2O$ e 1 mmol do cloridrato da poliamina em água destilada. A mistura foi agitada por 30 minutos e exposta a evaporação do solvente, à temperatura ambiente, por cerca de 30 dias, quando ocorre a formação do composto que se apresenta na forma de cristais ou de um pó amarelo.

4.3.10

Dados experimentais dos complexos tetraclorocupratos

4.3.10.1

Informações gerais sobre os compostos

Tabela 9: Dados dos complexos tetraclorocuprato

Dados	$[CuCl_4][En]$	$[CuCl_4][Tn]$
F. M.:	$C_2H_{10}N_2Cl_4Cu$	$C_3H_{12}N_2Cl_4Cu$
Cor	Alaranjado	Amarelo
aspecto	cristal	cristal
M.M.	$267,5g.mol^{-1}$	$281,5g.mol^{-1}$
P.F.	$251^{\circ}C$ (dec.)	$240^{\circ}C$ (dec.)
Rend.	98%	99%
pH	4,2	4,9

$[CuCl_4][Put]$	$[CuCl_4][Spd]$	$[CuCl_4][Spm]$
$C_4H_{14}N_2Cl_4Cu$	$C_7H_{22}N_3Cl_5Cu$	$C_{10}H_{30}N_4Cl_6Cu$
Amarelo	Amarelo	Amarelo
cristal	pó	cristal
$295,5g.mol^{-1}$	$389g.mol^{-1}$	$482,5g.mol^{-1}$
$250^{\circ}C$ (dec.)	$207^{\circ}C$ (dec.)	$222^{\circ}C$ (dec.)
91%	98%	96%
4,3	5,4	5,6

4.4

Complexos de Cobalto

4.4.1

Síntese dos compostos binários tetraclorocobaltato $[CoCl_4][PA]$

Em um bécker foram solubilizados 1 mmol de sal do metal $CoCl_2.6H_2O$ e 1 mmol do cloridrato da poliamina em água destilada. A mistura foi agitada por 30 minutos e a seguir foram adicionadas 2 gotas de ácido clorídrico concentrado. A reação foi aquecida a $60^{\circ}C$, em agitação até que atingisse um tom azul intenso e a seguir foi exposta a evaporação do solvente, em estufa à $50^{\circ}C$, por cerca de 10 dias, quando ocorre a formação do composto que se apresenta na forma de cristais ou de um pó azul. A reação com a poliamina espermidina necessitou de 45 dias de secagem até a formação do composto. Os compostos foram armazenados em dessecador.

4.4.2

Dados experimentais dos complexos tetraclorocobaltato

4.4.2.1

Informações gerais sobre os compostos

Tabela 10: Dados dos complexos tetraclorocobaltato

Dados	$[CoCl_4][En]$	$[CoCl_4][Tn]$
F. M.:	$C_2H_{10}N_2Cl_4Co$	$C_3H_{12}N_2Cl_4Co$
Cor	azul	azul
aspecto	cristal	cristal
M.M.	$263g.mol^{-1}$	$277g.mol^{-1}$
P.F.	245°C (dec.)	296°C (dec.)
Rend.	88,0%	81,0%
pH	4,4	5,6

$[Co(Cl_2)(H_2O)_4][Put.2HCl]$	$[CoCl_4][Spd]$	$[CoCl_4][Spm]$
$C_4H_{22}N_2Cl_2O_4Co$	$C_7H_{22}N_3Cl_5Co$	$C_{10}H_{30}N_4Cl_6Co$
azul	azul	azul
cristal	pó	pó
$363g.mol^{-1}$	$384,5g.mol^{-1}$	$478g.mol^{-1}$
278°C (funde)	184°C (funde.)	215°C (dec.)
89,0%	98%	62%
5,4	5,6	6,0

4.5

Complexos de Cádmio

4.5.1

Síntese dos compostos binários tetraclorocadmato $[CdCl_4][PA]$

Em um bécker foram solubilizados 1 mmol de sal do metal $CdCl_2.H_2O$ e 1 mmol do cloridrato da poliamina em água destilada. A mistura foi agitada por 30 minutos. A reação foi aquecida a 60°C, em agitação até a evaporação de parte do solvente. A seguir a solução concentrada foi colocada em estufa à 50°C, por cerca de 5 dias, quando ocorre a formação do composto que se apresenta na forma de cristais ou de um pó branco. Os compostos foram armazenados em dessecador.

4.5.2

Dados experimentais dos complexos tetraclorocadmato

4.5.2.1

Informações gerais sobre os compostos

Tabela 11: Dados dos complexos tetraclorocadmato

Dados	$[CdCl_4][En]$	$[CdCl_4][Tn]$
F. M.:	$C_2H_{10}N_2Cl_4Cd$	$C_3H_{12}N_2Cl_4Cd$
Cor	branco	branco
aspecto	cristal	cristal
M.M.	$316,5g.mol^{-1}$	$330,5g.mol^{-1}$
P.F.	$294^{\circ}C$ (dec.)	$293^{\circ}C$ (dec.)
Rend.	98,0%	91,0%
pH	5,0	5,1

$[CdCl_4][Put]$	$[CdCl_4][Spd]$	$[CdCl_4][Spm]$
$C_4H_{14}N_2Cl_4Cd$	$C_7H_{22}N_3Cl_5Cd$	$C_{10}H_{30}N_4Cl_6Cd$
branco	branco	branco
cristal	pó	cristal
$344,5g.mol^{-1}$	$438g.mol^{-1}$	$531,5g.mol^{-1}$
$302^{\circ}C$ (dec.)	$302^{\circ}C$ (dec.)	$287^{\circ}C$ (dec.)
92,0%	98%	92%
6,1	5,7	6,2