

3

Procedimento Experimental

3.1

Materiais e Métodos

3.1.1

Reagentes e Solventes

1. Ligantes

Cisteinil-glicina (Sigma-Aldrich)

Glicil-glicina (Sigma-Aldrich)

Glicil-valina (Sigma-Aldrich)

Metionil-glicina (Sigma-Aldrich)

Metionil-metionina (Sigma-Aldrich)

2. Metais

Cloreto de cobre dihidratado P.A. (Merck)

Cloreto de zinco P.A. (Vetec)

Hidróxido de sódio em pastilhas (Merck)

Nitrato de zinco P.A. (Merck)

Cloreto de Cálcio (Vetec)

Nitrato de prata (Vetec)

3. Solventes e reagentes

Acetona (Merck)

Ácido nítrico concentrado (Merck)

Água destilada

Etanol Absoluto (Merck)

Fluido de Silicone

Pastilhas de KOH (Merck)

3.1.2

Equipamentos e Técnicas Analíticas

1. Análise Condutivimétrica

A análise condutivimétrica dos compostos foi feita em um condutivímetro Thermo Orion 3 Star, calibrado com soluções de 12,9 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$. As amostras foram lidas em concentrações $10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$, em solução aquosa, à temperatura ambiente.

2. Análise Elementar

A determinação dos teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre foram feitas em um analisador: CHNS EA 1110 CE Instrument. As análises foram realizadas em duplicatas, utilizando-se a média aritmética dos resultados. A detecção de cloretos foi feita utilizando o clássico método argentimétrico.

A determinação dos teores de cobre e zinco foi feita num espectrofotômetro de absorção atômica Varian série 1106, em triplicata.

3. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica dos compostos foi realizada em um analisador Perkin-Elmer TGA 7, em atmosfera de nitrogênio, na faixa (20-900)°C de temperatura, utilizando taxa de aquecimento de 20°C/min.

4. Espectroscopia no Ultravioleta-visível

Os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível foram medidos em um espectrofotômetro Perkin-Elmer lambda 19 de feixe duplo, utilizando cubeta de quartzo com caminho óptico de 1,00 cm e água bidestilada e deionizada como branco. As amostras foram lidas em concentrações $10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$, em solução aquosa, à temperatura ambiente.

5. Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros foram feitos em um espectrofotômetro Perkin-Elmer FT-IR 2000. Os espectros registrados na região de (4000-450) cm^{-1} foram feitos em

pastilhas de KBr , e aqueles registrados na região de $(700-30) \text{ cm}^{-1}$ em pastilhas de polietileno.

6. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram feitos em um espectrofotômetro Perkin-Elmer Raman Station 400 Series, laser 780 nm. Os espectros foram obtidos com as amostras em estado sólido, com resolução de 16 cm^{-1} e 20 scans.

7. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica

Os espectros de ressonância paramagnética eletrônica foram registrados em um equipamento Bruker ESP300E com frequência modulada de 100 kHz operando em 9,5 GHz (Banda X). As amostras foram lidas no estado sólido, à temperatura ambiente, colocadas em tubos (tipo capilar) e, em seguida, em tubos de quartzo. Os parâmetros experimentais foram extraídos utilizando o programa Win-EPR [69] e a simulação dos espectros foi feita utilizando o programa SimFonia [70].

8. Cálculos Teóricos

Os cálculos teóricos foram feitas em um computador Intel Core; CPU 2,67 GHz; 3,22 GB RAM, Windows XP, utilizando o programa GaussView para montagem das estruturas, e o programa Gaussian 03 [71] para os cálculos de otimização dos parâmetros geométricos e atribuições vibracionais.

9. pH

As determinações de pH das soluções dos compostos foram realizadas em pHmetro com eletrodo de vidro combinado Metrohm Herisau, calibrado com solução tampão pH=7 (Merck), para o ajuste do aparelho, e solução tampão pH=4 (Merck) para ajuste de declividade do eletrodo.

3.2

Ligantes

3.2.1

Nomes oficiais e estruturas [72]

Glicil-glicina (Gli-gli)

Glicil-valina (Gli-val)

Cisteinil-glicina (Cis-gli)

Metionil-glicina (Met-gli)

Metionil-metionina (Met-met)

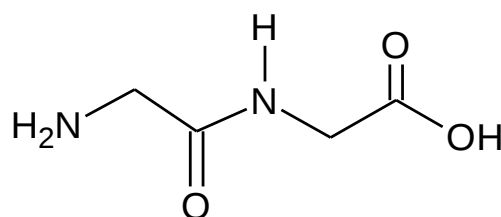


Figura 6- Estrutura do dipeptídeo Glicil-glicina (C₄H₈N₂O₃).

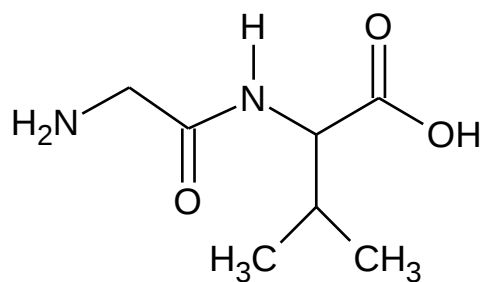
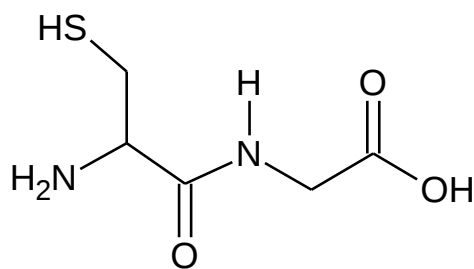
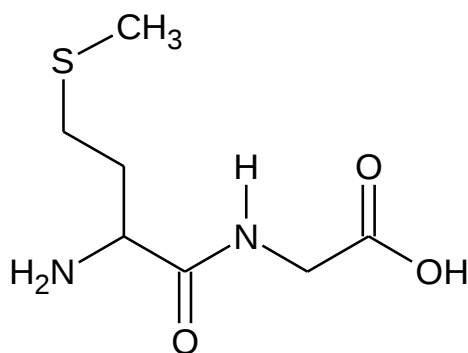
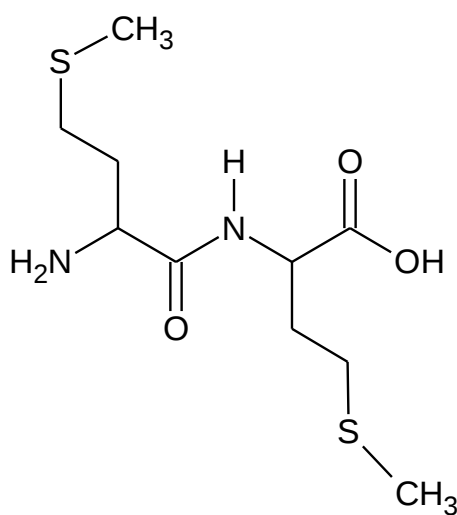


Figura 7- Estrutura do dipeptídeo Glicil-valina (C₇H₁₄N₂O₃).

Figura 8- Estrutura do dipeptídeo Cisteinil-glicina ($C_5H_{10}N_2O_3S$).Figura 9- Estrutura do dipeptídeo Metionil-glicina ($C_7H_{14}N_2O_3S$).Figura 10- Estrutura do dipeptídeo Metionil-metionina ($C_{10}H_{20}N_2O_3S_2$).

3.3

Sínteses

Os procedimentos de síntese utilizados para obtenção dos compostos, foram seguidos com base nos procedimentos descrito por Bair [73,] nos estudos de complexos de cobre e zinco com dipeptídeos, no estado sólido.

3.3.1

Complexos de cobre

Cu(Gli-gli)

Foi preparada uma solução com 1,00 mmol de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 2,00 mL de água e 1,50 mL de etanol, à temperatura ambiente e constante agitação. À esta solução adicionou-se, de uma só vez, uma solução de ligante preparada da mesma forma que a solução de metal. A solução resultante (de coloração azul) ficou em agitação durante 45 minutos, e o pH ao final foi verificado: 3,06. A solução foi vertida para um bécher de 250 mL ao qual foram adicionados, de uma só vez, 250,00 mL de etanol. O bécher foi coberto com filme plástico e reservado. Após 24 horas, já era possível observar o surgimento de pequenos cristais azuis aderidos às paredes do bécher. Após 13 dias, os cristais foram coletados, lavados com etanol e secos a vácuo durante 15 minutos. Rendimento: 53,64%

Cu(Met-met)

Foi preparada uma solução com 1,00 mmol de ligante em 12,00 mL de água e 6,00 mL de etanol, sob constante agitação, e aquecimento (em banho de silicone) a 70°C, até total solubilização. Esta solução (já fria) foi adicionada, de uma só vez, a uma solução com 1,00 mmol de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 2,00 mL de água. A solução resultante (de coloração azul) foi basificada com KOH 0,1 M até pH 7,5 e ficou em agitação com aquecimento durante 60 minutos a 60°C (em banho de silicone). Em seguida, a amostra foi vertida para um balão de fundo redondo e, utilizando evaporador rotatório, o solvente foi evaporado - com temperatura do banho a 45°C. Durante o processo de secagem, notou-se que, à medida que a solução foi concentrada, houve mudança na coloração do composto. A solução,

que era inicialmente azul, tornou-se verde e, ao final, marrom. O composto foi seco em estufa durante três dias, a 45°C, raspado, lavado com etanol e seco ao ar. Ao final, obteve-se um pó marrom brilhoso, finamente dividido. Rendimento: 83,80 %.

Cu(Met-gli)

Foi preparada uma solução contendo 0,50 mmol de ligante dissolvido em 2,00 mL de água à qual foi adicionada uma solução com 0,49 mmol de NaOH em 2,00 mL de água, sob constante agitação, à temperatura ambiente. Esta solução foi adicionada, de uma só vez, a uma solução com 0,50 mmol de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 2,00 mL de água. A solução resultante (de coloração azul) ficou em agitação durante 30 minutos à temperatura ambiente, e o pH final foi verificado: 3,95. Em seguida, a amostra foi vertida para um balão de fundo redondo e, utilizando evaporador rotatório, o solvente foi evaporado - com temperatura do banho a 45°C. Durante o processo de secagem, notou-se mudança na coloração do composto à medida que o solvente era evaporado. Da mesma forma que no complexo descrito anteriormente, a solução que inicialmente apresentava coloração azul tornou-se verde e, ao final, marrom. O composto foi seco em estufa durante cinco horas, a 45°C, raspado, lavado com etanol e seco a vácuo. Ao final, obteve-se um pó marrom claro brilhoso, finamente dividido. Rendimento: 85,92%.

Cu(Gli-val)₂

Foi preparada uma solução com 1,00 mmol de ligante em 6,00 mL de água, sob constante agitação, à temperatura ambiente, à qual foi adicionada uma solução com 0,90 mmol de NaOH em 2,00 mL de água. A esta solução adicionou-se, de uma só vez, 0,50 mmol de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dissolvido em 2,00 mL de água. A solução resultante (de coloração azul) ficou em agitação durante 30 minutos e ao final, o pH foi verificado: 4,03. A solução foi vertida para um bécher de 250 mL ao qual foram adicionados, de uma só vez, 250,00 mL de etanol e imediatamente, observou-se leve turbidez na solução. O bécher foi coberto com filme plástico e reservado. Após alguns dias, não foi observada a presença/formação de cristais, mas de uma nuvem turva no fundo do bécher. Desta forma, o sobrenadante foi retirado (utilizando uma pipeta Pasteur) e o restante do

solvente foi lentamente evaporado, até secar totalmente, à temperatura ambiente, obtendo-se um pó de coloração azul. Rendimento: 60,93%.

3.3.2

Complexos de zinco

Zn(Gli-gli)

Foi solubilizado 1,00 mmol de ZnCl_2 em 10,00 mL de água à temperatura ambiente e constante agitação. A esta solução adicionou-se, lentamente, 10,00 mL de uma solução contendo 1,00 mmol de ligante e 1,00 mmol de NaOH. A solução ficou em agitação durante 1 hora e, em seguida, foi filtrada duas vezes, em papel de filtro, para a retirada de resíduos produzidos durante a agitação. O pH final verificado foi: 6,09. Evaporou-se metade do volume, a $\sim 55^\circ\text{C}$ (em fluido de silicone). A solução foi vertida para um bécher de 250 mL, ao qual foram adicionados 200,00 mL de etanol. O bécher foi coberto com filme plástico e reservado. Após alguns dias, observou-se o depósito de placas nas paredes do bécher. O sobrenadante foi retirado, com o auxílio de uma pipeta Pasteur, o precipitado foi lavado 3 vezes com etanol (retirando o sobrenadante com uma pipeta Pasteur), e seco ao ar. Obteve-se um pó branco e estável. Rendimento: 55,56 %.

Zn(Gli-val)

Foi solubilizado 1,00 mmol de ligante em 15,00 mL de água à temperatura ambiente e constante agitação. A esta solução, foi adicionada, de uma só vez, uma solução com 1,00 mmol de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ em 15,00 mL de água. Após a estabilização do pH – em 4,9 – a solução foi filtrada em papel de filtro e, em seguida, lentamente basificada com uma solução 0,1 M de NaOH. O pH foi ajustado até 7,0, e foi observada a evolução de uma leve turbidez na solução ao longo deste processo. O solvente foi reduzido à metade, em evaporador rotatório com aquecimento a 45°C . A solução foi vertida para um bécher de 250 mL, ao qual foram adicionados 150,00 mL de etanol. O bécher foi coberto com filme plástico e reservado. Após sete dias, o sobrenadante foi lentamente retirado - com o auxílio de uma pipeta Pasteur- e o precipitado foi lavado com 3 porções

2:1 etanol/água (retirando o sobrenadante com uma pipeta Pasteur) e seco ao ar. Obteve-se um pó branco e estável (não-higroscópico). Rendimento: 40,97%.

Zn(Gli-val)₂

Foram solubilizados 2,00 mmol de ligante e 1,60 mmol de NaOH em 10,00 mL de água à temperatura ambiente e constante agitação. A esta solução, foi adicionada, lentamente, uma solução com 1,00 mmol de ZnCl₂ em 10,00 mL de água. A solução ficou em agitação durante 1 hora – contabilizado o tempo da adição da solução de metal. A solução foi filtrada duas vezes, em papel de filtro, para a retirada de resíduos produzidos durante a agitação, e o pH final verificado: 6,85. A solução foi vertida para um bécher de 250 mL, ao qual foram adicionados 200,00 mL de etanol. O bécher foi coberto com filme plástico e reservado. Após três dias, já era possível observar o depósito de placas no fundo e nas paredes do bécher. Seguido dois dias, o sobrenadante foi retirado - com o auxílio de uma pipeta Pasteur- e o precipitado foi lavado com 4 porções 4:1 etanol/água (retirando o sobrenadante com uma pipeta Pasteur), e seco ao ar. Obteve-se um pó branco e estável. Rendimento: 68,50%.

Zn(Cis-gli)

Foi solubilizado 1,00 mmol de ligante em 10,00 mL de água à temperatura ambiente e constante agitação. Esta solução foi, de uma só vez, adicionada a uma solução contendo 1,00 mmol de Zn(NO₃)₂ em 10,00 mL de água. A solução resultante ficou em agitação, com aquecimento entre (45-50)°C em fluido de silicone, durante 10 minutos e, em seguida, o pH foi ajustado, com uma solução 0,10 M de NaOH, até 4,70. A solução permaneceu em agitação por mais 30 minutos. Depois de esfriar à temperatura ambiente, o bécher foi coberto e reservado em geladeira. Após 24 horas, o sobrenadante foi retirado e o precipitado lavado 3 vezes com etanol (retirando o sobrenadante com uma pipeta Pasteur) e seco em estufa durante 24 horas. Obteve-se um pó amarelado e pouco estável (higroscópico), que foi mantido em estufa – a 45°C - durante 30 dias até total estabilização. Rendimento: 49,30 %.