

Síntese, caracterização e estudo estrutural de um novo complexo de Cu(II) com o dipeptídeo Metionil-glicina

Aline C. de Moraes^{1*} (PG), Bárbara L. Almeida² (PQ), Odivaldo C. Alves³, Judith Felcman¹ (PQ).

¹Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química – Rua Marquês de São Vicente, 255 – 22453-900 Rio de Janeiro - RJ.

²Departamento de Química – UFJF – Rua José Lourenço Kelmer, s/n – 36036-900 Juiz de Fora - MG.

³Centro Brasileiro de pesquisas Físicas – CBPF – Rua Dr. Xavier Sigaud, 150 – 22290-180 Urca - RJ

* *aline_cmr@yahoo.com.br*

Palavras Chave: Cobre(II), Cu(Met-gli), DFT:B3LYP/6-311G

Introdução

Estudos de complexos de cobre com dipeptídeos mostram que, no estado sólido, estes ligantes se coordenam de forma tridentada - pelo oxigênio do grupo carboxilato e pelos nitrogênios da amina e amida - quando na ausência de átomos doadores de elétrons na cadeia lateral. Dehand e colaboradores¹ reportam a síntese e a caracterização de um complexo de cobre com o dipeptídeo Metionil - glicina (Met-gli - figura 1) em que a estrutura obtida por meio difração de raio-X (de cristais azuis) mostra que o enxofre da cadeia lateral não faz parte da esfera de coordenação. Existem, na literatura, poucos modelos de cobre coordenados a enxofre de metionina, apesar da importância da interação Cu-S em algumas proteínas azuis². Este trabalho descreve a síntese e caracterização de um novo complexo de Cu(II) com o Met-gli, no estado sólido, em que o enxofre também está coordenado ao cobre. Através de procedimento mecânico-quântico, do tipo DFT:B3LYP/6-311, obteve-se uma possível estrutura otimizada para este complexo.

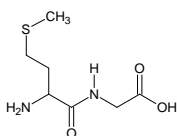


Figura 1. Estrutura do ligante Met-gli

Resultados e Discussão

A síntese foi feita em solução aquosa, na proporção 1:1, adicionando-se uma solução contendo 0,50 mmol do dipeptídeo (na forma zwitteriônica) e 0,49 mmol de NaOH, à uma solução contendo 0,50 mmol de CuCl₂.2H₂O. A solução resultante ficou em agitação (30 minutos) à temperatura ambiente, e em seguida, o solvente foi evaporado até a secura. O sólido marrom obtido foi lavado com etanol e seco a vácuo (rend.: 85,92%). O complexo foi caracterizado utilizando: CHN, absorção atômica, condutivimetria, IV, UV-vis, TG/DTG e EPR. A análise dos resultados está em concordância com a fórmula: [Cu(Met-gli)Cl.2H₂O.HCl]. Na tabela 1 constam algumas das principais absorções no IV, comparando complexo e ligante. O sólido, de coloração marrom, quando dissolvido em água produz coloração azul. O espectro eletrônico na região do UV-vis do complexo

apresenta: $\lambda_{\text{máx}} = 641 \text{ nm}$ e $\epsilon = 49 \text{ (mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1})$. (solv.: H₂O; [] = 10⁻³). O espectro de EPR, registrado no estado sólido, apresentou os parâmetros: $g_{\perp} = 2,142$ e $g_{\parallel} = 2,148$. A figura 1 ilustra a geometria otimizada (mediante cálculo DFT) para o complexo, e na tabela 2 estão alguns parâmetros geométricos obtidos.

Tabela 1. Principais abs. no IV (KBr/poliet.cm⁻¹)

	$\nu(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{NH}_3^+)/\nu(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{COO}^-)$	$\delta(\text{NH}_3^+)/\delta(\text{NH}_2)$
Met-Gli / Cu(Met-gli)	- 3434	3048 / 3240	1571,1402/ 1399	1623 / 1620
Cu(Met-gli)	$\nu(\text{Cu-S})$	$\nu(\text{Cu-O})$	$\nu(\text{Cu-N})$	-
	276	364	470, 455	-

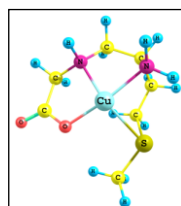


Figura 2. Estrutura otimizada do complexo

Tabela 2. Alguns parâmetros geométricos para o complexo

Dist. (Å)	Cu-O	Cu-N	Cu-NH ₂	Cu-S
	1,85	2,04	2,00	2,45
Âng. (°)	O-Cu-N	N-Cu-N	H ₂ N-Cu-S	S-Cu-O
	86,94	84,53	88,09	95,90

Conclusões

Os resultados mostram que o dipeptídeo está coordenado de forma tetradentada ao íon cobre – pelo oxigênio carboxílico, pelos dois nitrogênios e pelo átomo de enxofre. Os resultados mostram que a coordenação Cu-S é lábil, e identificada apenas no estado sólido. Em solução, possivelmente, uma molécula de água passa a ocupar a posição do enxofre. De acordo com o cálculo DFT, a geometria mais estável seria quadrado-planar distorcida.

Agradecimentos

Agradecemos à FAPERJ

¹ Dehand, J.; *et al*, *Inorg. Chem.* **2003**, 18, 1543.

² Vallet, M.; Faus, J.; García-España, E.; Moratal, J. *Introducción a la Química Bioinorgánica*. Ed. Síntesis, cap. 8, **2003**.