

8 Discussão Geral

8.1 Avaliação da Capacidade Coordenativa dos Átomos dos Ligantes Participantes da Coordenação com o Íon Alumínio(III)

Para a avaliação de quais átomos dos ligantes participam da coordenação com o íon Al(III), reuniram-se os valores de constantes de estabilidade dos sistemas binários dos aminoácidos sulfurados com este íon junto aos valores de constantes de estabilidade dos complexos formados com o íon Al(III) provenientes de outros trabalhos realizados em nosso laboratório [8.1, 8.2].

As constantes de estabilidade ($\log \beta_{\text{AIL}}$) encontradas na tabela 8.1, referem-se à espécie ML, na proporção metal:ligante 1:1.

Os ligantes reunidos que formam os complexos ML com o íon metálico foram os aminoácidos - Glicina (Gli), Serina (Ser), Treonina (Tre), Tirosina (Tir), Leucina (Leu), Isoleucina (Ile), Valina (Val), α -Alanina (α -Ala), β -Alanina (β -Ala), Metionina (Met), Cisteína (Cis), Homocisteína (Hcis) e Penicilamina (Pen) e os ácidos poliaminocarboxílicos - Ácido Iminodiacético (IDA), Ácido N-(2-Hidroxietil) iminoetanóico (HEIDA), Ácido 1,2-Diaminoetano-N,N'-dietanóico (EDDA), Ácido Etilenodiamino-N,N'-dipropanóico (EDDPA), Ácido Nitrilotrietanóico (NTA) e Ácido Metil-iminodiacético (MIDA).

As estruturas dos ligantes podem ser vistas na figura 8.1.

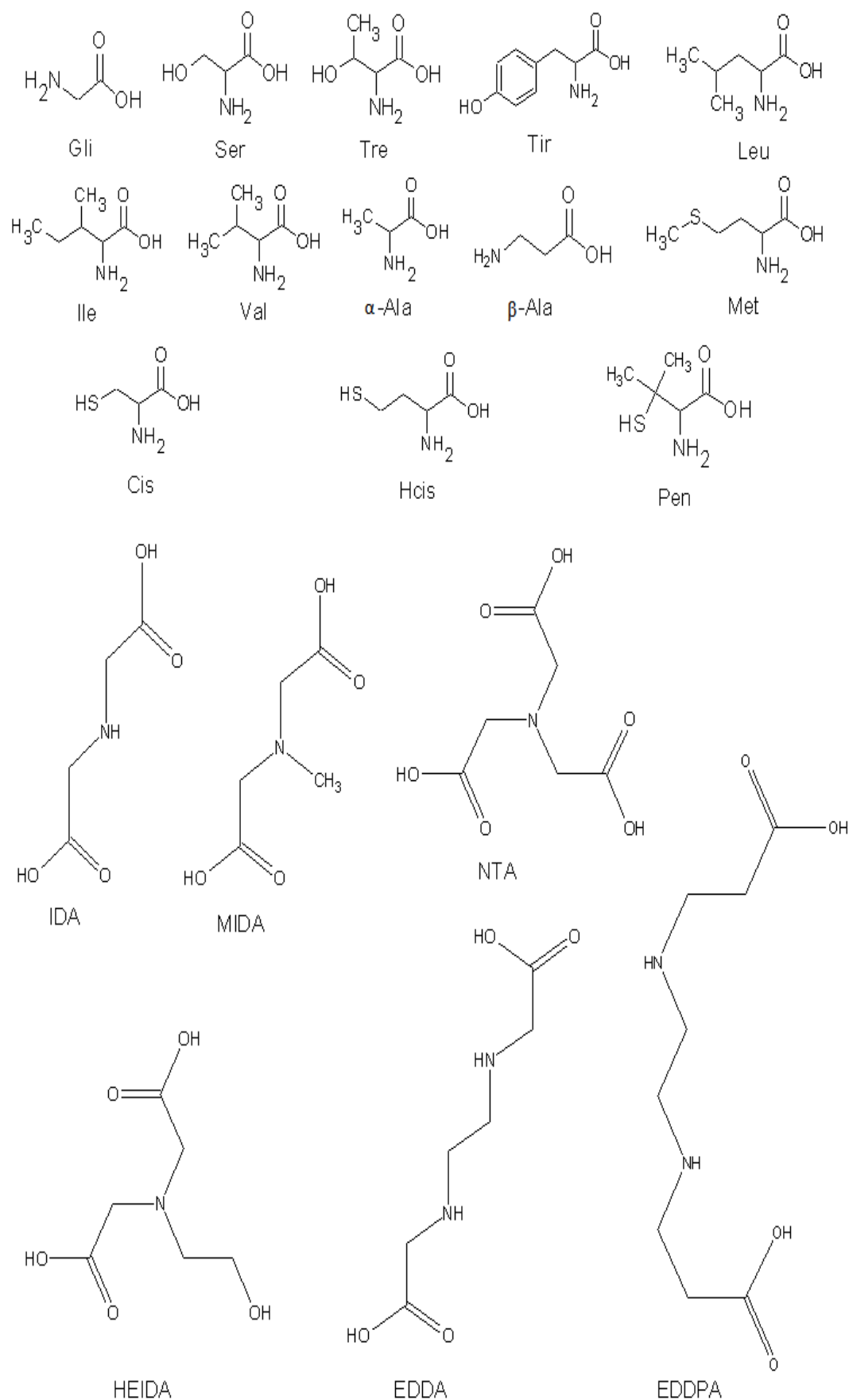


Figura 8.1 – Ligantes agrupados para a avaliação dos átomos participantes da coordenação com o íon Al(III) .

Utilizando-se os valores das constantes de estabilidade para os complexos binários com o íon Al(III) disponíveis na tabela 8.1, foi plotado o gráfico da figura 8.2, que considera a capacidade coordenativa dos átomos dos ligantes participantes da coordenação com o íon Al(III).

Tabela 8.1 - Valores de $\log \beta_{\text{AIL}}$ para os complexos em estudo e $\log \beta_{\text{HL}}$ para os ligantes

Nº	Ligante (L)	$\log \beta_{\text{AIL}}$	$\log \beta_{\text{HL}}$
1	Gli	$7,15 \pm 0,01^1$	$9,61 \pm 0,01^1$
2	Ser	$6,51 \pm 0,01^1$	$9,12 \pm 0,01^1$
3	Tir	$6,20 \pm 0,01^1$	$9,05 \pm 0,01^1$
4	Tre	$6,49 \pm 0,01^1$	$8,98 \pm 0,01^1$
5	Leu	$7,25 \pm 0,02^1$	$9,57 \pm 0,01^1$
6	Ile	$7,17 \pm 0,03^1$	$9,48 \pm 0,01^1$
7	Val	$7,31 \pm 0,01^1$	$9,57 \pm 0,01^1$
8	α -Ala	$7,89 \pm 0,01^1$	$9,81 \pm 0,01^1$
9	β -Ala	$8,12 \pm 0,01^1$	$10,02 \pm 0,01^1$
10	Met	$6,65 \pm 0,01$	$9,12 \pm 0,01$
11	Cis	$7,06 \pm 0,02$	$10,78 \pm 0,01$
12	Hcis	$6,90 \pm 0,02$	$10,49 \pm 0,01$
13	MIDA	$7,97 \pm 0,03^2$	$9,49 \pm 0,01^2$
14	IDA	$8,20 \pm 0,02^1$	$9,29 \pm 0,01^2$
15	HEIDA	$7,29 \pm 0,05^1$	$8,58 \pm 0,01^2$
16	Pen	$11,46 \pm 0,01$	$10,85 \pm 0,01$
17	EDDA	$10,39 \pm 0,03^1$	$9,49 \pm 0,01^2$
18	EDDPA	$10,08 \pm 0,02^1$	$9,38 \pm 0,01^2$
19	NTA	$11,17 \pm 0,01^1$	$9,67 \pm 0,01^2$

1 (Silva, 2003), 25°C e I= 0,10 mol.L⁻¹ [8.1]

2 (Bendelá, 1990), 25°C e I= 0,10 mol.L⁻¹ [8.2]

O gráfico da figura 8.2 mostra os valores de $\log \beta_{\text{ML}}$ versus os valores de $\log \beta_{\text{HL}}$ do ligante, baseando-se na proporcionalidade entre a basicidade do ligante e a constante de formação do complexo binário correspondente. Para uma análise adequada, os ligantes devem ser subdivididos de acordo com semelhanças nos átomos dos sítios coordenativos e com a forma pela qual se daria a coordenação, cita-se bidentada, tridentada ou tetradentada [8.3, 8.4].

A partir do posicionamento dos ligantes no gráfico, podem ser feitas suposições acerca da participação ou não de certos grupamentos na coordenação ao íon metálico nos complexos binários.

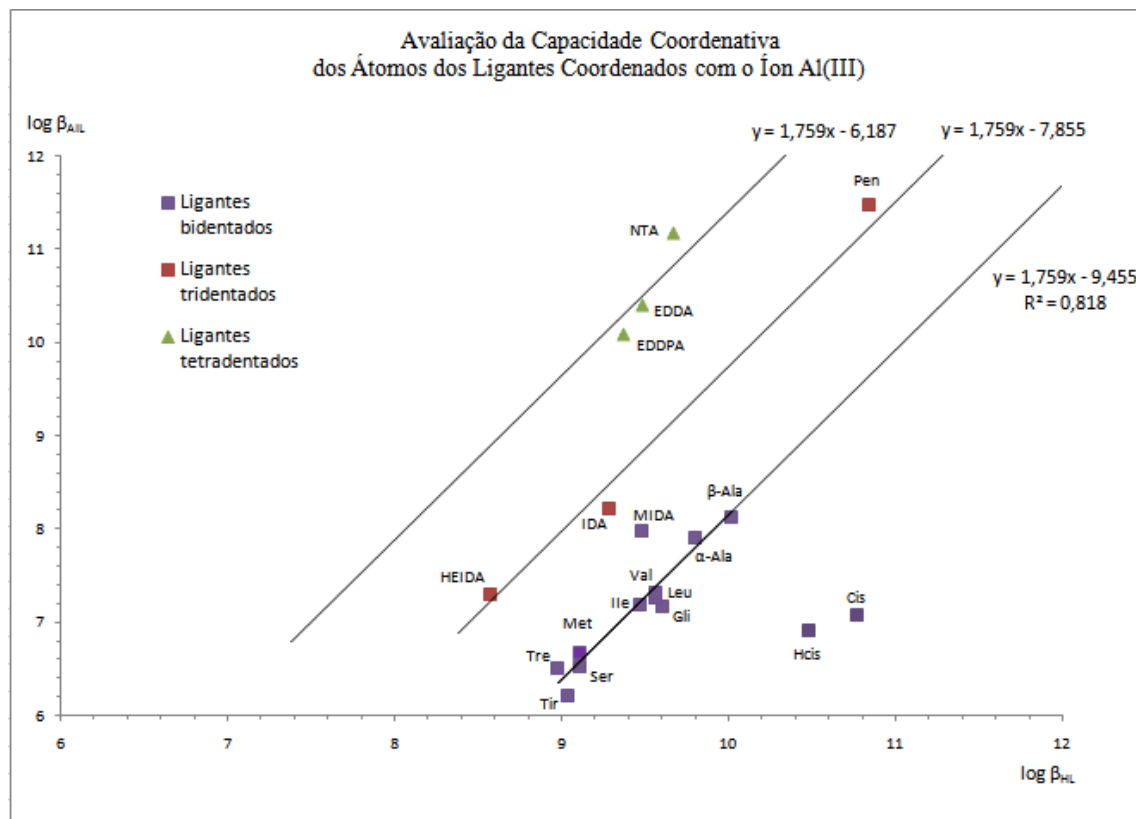


Figura 8.2 - Gráfico de capacidade coordenativa dos átomos dos ligantes nos complexos formados entre o Al(III) e ligantes bi, tri e tetradentados

Gráficos do tipo apresentado pela figura 8.2 auxiliam na verificação da capacidade coordenativa dos átomos dos ligantes haja vista que ligantes com o mesmo número e o mesmo tipo de átomos doadores participantes da coordenação com um mesmo íon metálico, apresentam uma relação linear entre si.

De modo que no gráfico da figura 8.2 existem três retas paralelas e equidistantes, ou seja, retas que possuem o mesmo coeficiente angular, mas coeficientes lineares distintos calculados considerando-se as retas equidistantes.

A reta $y = 1,759x - 9,455$ foi calculada por regressão linear e as demais foram traçadas, a partir desta. Isto aconteceu porquanto esta reta é a que possui o maior número de valores, sendo reputada a de maior confiabilidade estatística.

Na reta $y = 1,759x - 9,455$ encontram-se os ligantes que atuam como bidentados, na reta $y = 1,759x - 7,855$ os tridentados e na reta $y = 1,759x - 6,187$, os tetradentados.

A maioria dos aminoácidos comporta-se como bidentado ($y = 1,759x - 9,455$) através da coordenação pelos átomos de oxigênio do carboxilato e de nitrogênio da amina. Indicando que, apesar de existirem outros grupamentos que poderiam se comportar como sítios coordenantes, isto não ocorre devido à maior afinidade do íon Al(III) pelo carboxilato, principalmente, mas também pela amina.

A Cis, a Hcis e o MIDA se comportam como bidentados, entretanto, estes se localizam mais afastados desta reta

O MIDA se comporta como bidentado, entretanto, se localiza mais afastado desta reta. Esta variação se dá, pois, este se coordena através dos átomos de oxigênio dos carboxilatos, e não por meio dos átomos de oxigênio e de nitrogênio, o que já se supunha, visto que o MIDA possui o nitrogênio impedido estericamente visto que está ligado a um grupamento metila como pode ser visto na figura 8.3. A coordenação através dos átomos de oxigênio dos carboxilatos foi confirmada com o uso da análise de RMN de ^{13}C que mostrou no espectro do complexo binário apenas 3 picos, como pode ser visto na figura 8.17.

A Cis e a Hcis atuam como ligantes bidentados, entretanto se localizam bem abaixo da reta destes e por isso seus valores de constantes não foram considerados para calcular a equação da reta dos bidentados, visto que estes são bem discrepantes dos demais ligantes em estudo. Este fato incide por causa do enxofre em posição de sítio coordenativo possível (sulfidril livre) presente na estrutura destes aminoácidos, que lhes confere uma capacidade coordenativa distinta para o nitrogênio e para o carboxilato, devido à maciez conferida pelo enxofre, diferenciando-os dos demais aminoácidos da reta. Esta hipótese se confirma pelo fato da Met, aminoácido também sulfurado, porém com o enxofre ligado a um grupo metila, coincidir muito próximo à reta dos bidentados, pois o grupo metila, conhecido doador de densidade eletrônica, é capaz de influenciar a maciez do enxofre, tornando-o “menos” macio. Comparando-se a eletronegatividade do C (2,55) e do S (2,58), percebe-se que o enxofre é mais eletronegativo, logo é capaz de atrair maior densidade eletrônica, tornando-se “mais” duro.

Pode-se reparar ainda a Cis e a Hcis localizam-se bem próximas uma da outra, o que mostra a semelhança do comportamento dos aminoácidos sulfurados bidentados com sulfidril livre. Somando-se a isto a Cis possui um $\log \beta_{AIL}$ maior que Hcis, fato compreensível haja vista que o $\log \beta_{HL}$ da Cis é maior que da Hcis.

Os ligantes Pen, IDA e HEIDA atuam como tridentados ($y = 1,759x - 7,855$), sendo que o IDA e o HEIDA se ligam pelos dois átomos de oxigênios do carboxilato e pelo nitrogênio da amina e a Pen se liga pelo oxigênio do carboxilato, pelo nitrogênio da amina e pelo enxofre da sulfidril.

Os ligantes EDDA, EDDPA e NTA atuam como tetradentados ($y = 1,759x - 6,187$). O EDDA e o EDDPA coordenam-se pelos dois átomos de nitrogênio das aminas e pelos átomos de oxigênio dos carboxilatos. Já o NTA, que se apresenta mais afastado da curva em questão, coordena-se de forma distinta, ou seja, pelos três átomos de oxigênio das carboxilas e pelo de nitrogênio da amina.

Nota-se que tanto o MIDA quanto o NTA encontram-se acima das retas de comportamento dos ligantes à qual pertencem. Ressaltando-se que, em ambos os casos, uma das posições dentre os átomos dos sítios coordenativos é ocupada por um oxigênio de carboxila a mais que os outros ligantes da mesma reta.

Em suma, na reta dos bidentados no gráfico da figura 8.2 avalia-se, em especial, a coordenação através dos átomos de oxigênio do carboxilato e de nitrogênio da amina.

8.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C e ^{27}Al

Nesta seção serão mostrados os espectros de RMN em solução feitos para os ligantes e para os complexos na proporção 1:1.

As análises, feitas na temperatura de 28 °C, utilizaram como solvente a água deuterada (D_2O) e como referência interna o TMSP-2,2,3,3-D4 no RMN de ^{13}C e o $\text{Al}(\text{OH})_3$ no RMN de ^{27}Al .

Na figura A.11, localizada nos anexos, encontra-se o espectro de RMN de ^{27}Al da solução de nitrato de alumínio 0,1 mol.L⁻¹.

8.2.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C do Ligante IDA e do Complexo AlIDA

Como dito anteriormente na dissertação, os complexos de Al(III) com o IDA e o MIDA foram abordados com o intuito de complementar os trabalhos do grupo de pesquisa [8.1, 8.2]. Realizaram-se as análises de RMN de ^{13}C nestes complexos com o intuito de ratificar e esclarecer alguns pontos acerca dos modos de coordenação dos ligantes.

O espectro de RMN de ^{13}C do ligante IDA, cuja estrutura pode ser vista na figura 8.3, pode ser visualizado na figura 8.4.

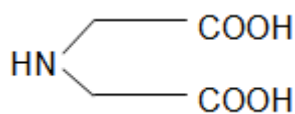


Figura 8.3 – Ligante IDA.

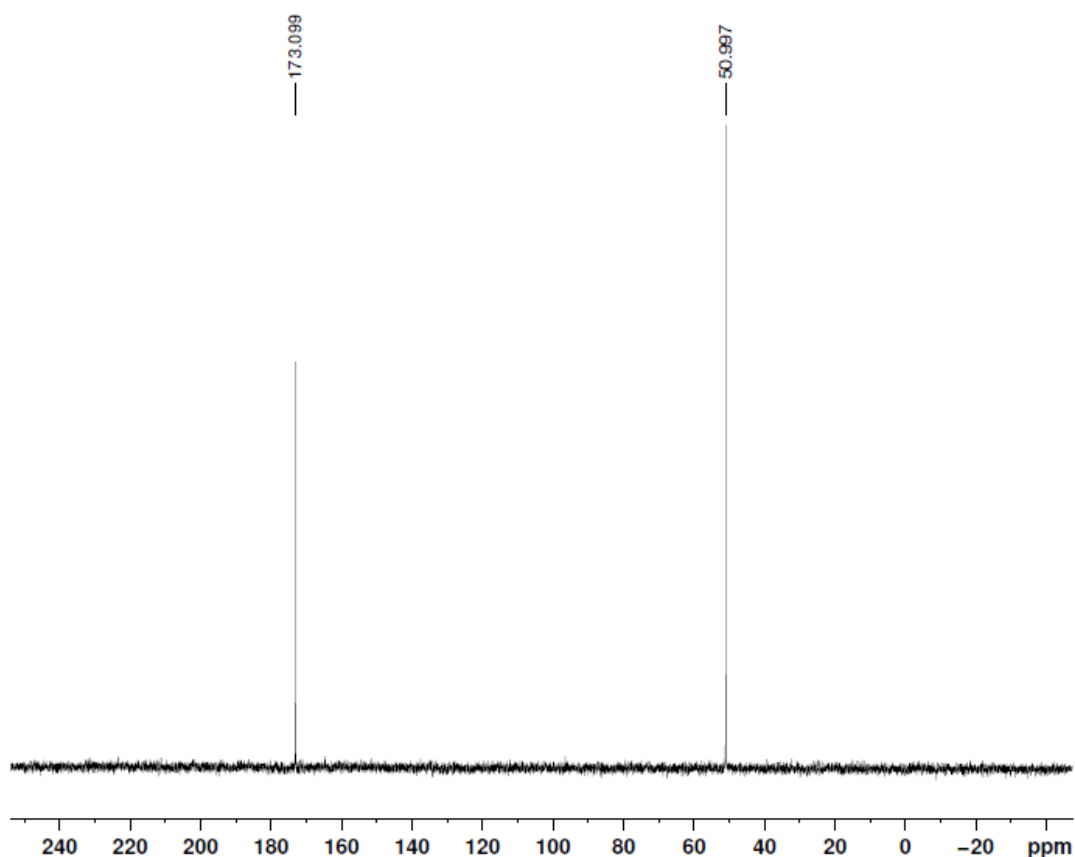


Figura 8.4 - Espectro RMN de ^{13}C do ligante IDA.

No espectro da figura 8.4, existem apenas dois picos, um pico relativo aos dois carbonos equivalentes $-\text{C}\text{O}_2\text{H}$ e um pico correspondente aos dois carbonos equivalentes $\text{HN}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$.

Ressalta-se que, quando mais de um carbono possui o mesmo deslocamento químico, é porque estes são equivalentes na molécula, ou seja, têm a mesma vizinhança.

Os sinais dos carbonos do ligante citados são vistos no espectro RMN da figura 8.4, respectivamente, através dos picos em $\delta_2 = 173,10$ ppm e $\delta_1 = 51,00$ ppm.

Reconheceram-se os sinais de cada carbono, pois se sabe que o $-\text{C}\text{O}_2\text{H}$ apresenta deslocamento químico na faixa de 160 a 190 ppm, como pode ser visualizado através da figura 8.5 com deslocamentos químicos de grupos característicos no RMN de ^{13}C . Desta forma, atribui-se a estes dois carbonos o $\delta_2 = 173,10$ ppm, visto que estes carbonos possuem a mesma vizinhança, apresentando apenas um pico. Já o pico correspondente aos dois carbonos equivalentes $\text{HN}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ é $\delta_1 = 51,00$ ppm, pois estes oferecem deslocamento químico na faixa de 20 a 65 ppm que é relativa ao carbono ligado a nitrogênio ($\text{C}-\text{N}-\text{R}_2$), como pode ser observado na figura 8.5.

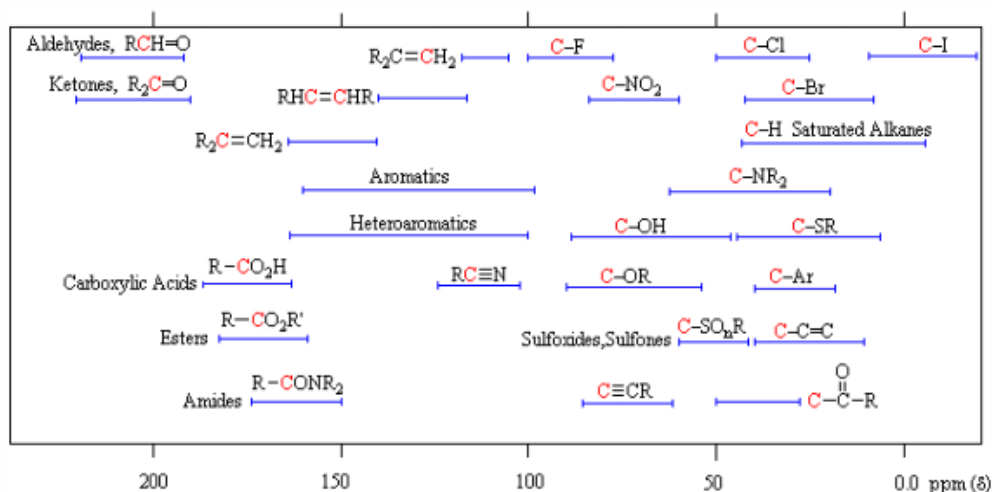


Figura 8.5 - Deslocamentos químicos característicos da RMN de ^{13}C .

Na figura 8.6, podem ser observadas as atribuições dos picos em ppm do RMN para o ligante IDA.

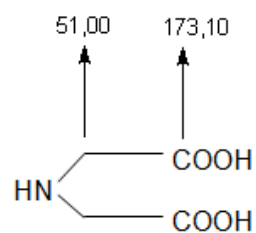


Figura 8.6 – Atribuições dos picos em ppm para o ligante IDA.

No gráfico da figura 8.2, mostra-se o ligante IDA comportando-se como tridentado no complexo AlIDA, este ligante se ligaria pelos dois átomos de oxigênio do carboxilato e pelo átomo de nitrogênio da amina.

Na figura 8.7 e 8.8, exibem-se, respectivamente, a estrutura proposta para o complexo AlIDA e o espectro de RMN de ^{13}C do complexo.

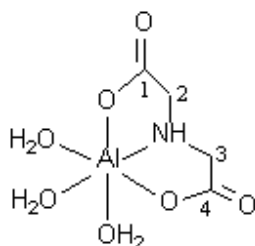


Figura 8.7 – Estrutura proposta para o AlIDA.

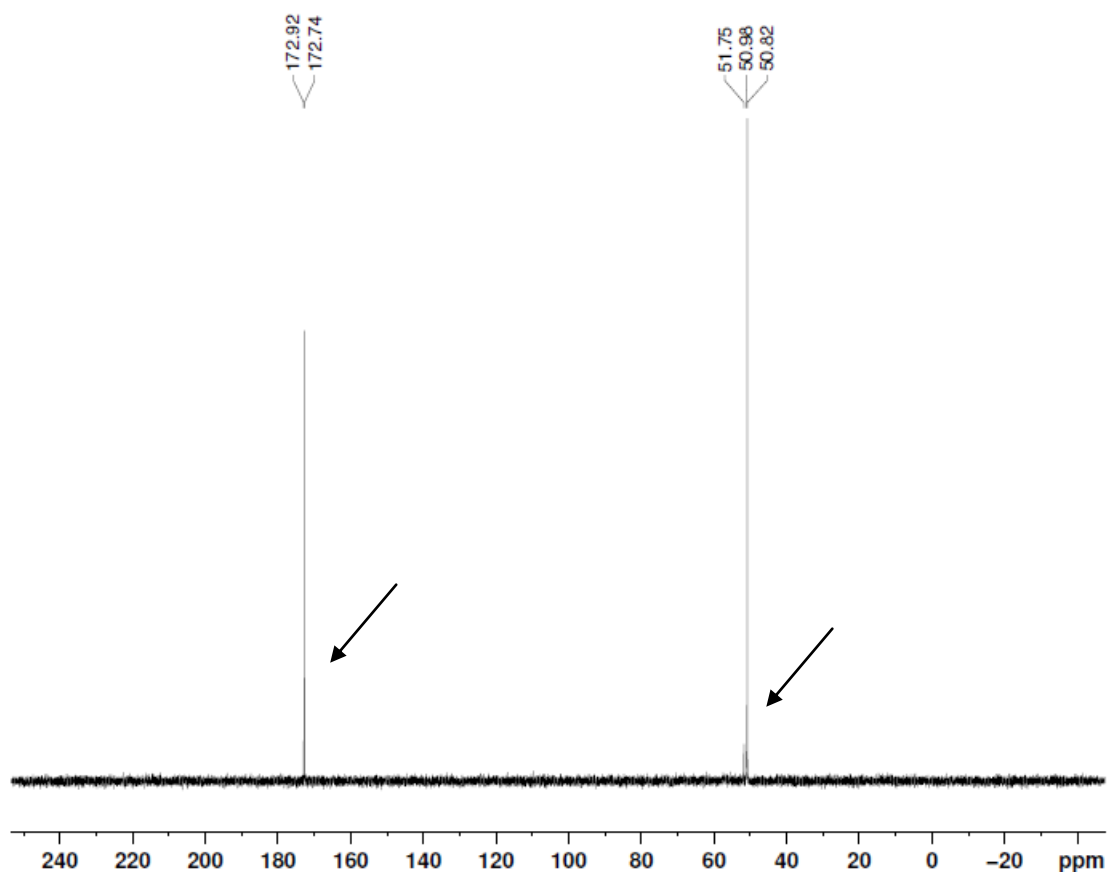


Figura 8.8 - Espectro RMN de ^{13}C do complexo AlIDA.

No espectro da figura 8.8 existem mais de dois picos, todavia, os picos em 172,92 ppm, 51,75 ppm e 50,98 ppm possuem uma intensidade muito menor, tendo sinais bem próximos aos picos de maior intensidade em 172,74 ppm e 50,82 ppm.

Na verdade, apenas os dois picos de maior intensidade em 172,74 ppm e 50,82 ppm é que são correspondentes ao complexo AlIDA, visto que o IDA se comporta como tridentado neste complexo, sendo então observados apenas dois picos de carbono relativos a este complexo. Um pico relativo aos dois carbonos equivalentes $-\text{C}\text{O}_2\text{R}$ e um pico correspondente aos dois carbonos equivalentes $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{R}$.

Nesta mesma figura 8.8, são destacados por setas os picos de menor intensidade em que percebe-se a formação de subprodutos em pequenas quantidades, que representam provavelmente espécies protonadas ou hidrolisadas do complexo.

Na figura 8.9, podem ser vistas as atribuições dos picos, em ppm, do RMN para o complexo AlIDA.

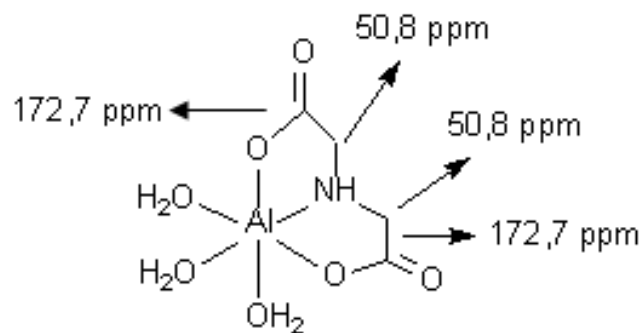


Figura 8.9 – Atribuições dos picos, em ppm, para o complexo AlIDA.

Em relação ao ligante, os carbonos e os deslocamentos químicos apresentam as seguintes diferenças se comparado ao complexo: nos C de $-\text{C}(\text{O})_2\text{R}$ a $|\Delta\delta_2|$ é 0,36 ppm e nos C de $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{R}$ a $|\Delta\delta_1|$ é 0,15 ppm. Indicando que houve realmente a complexação com íon alumínio(III).

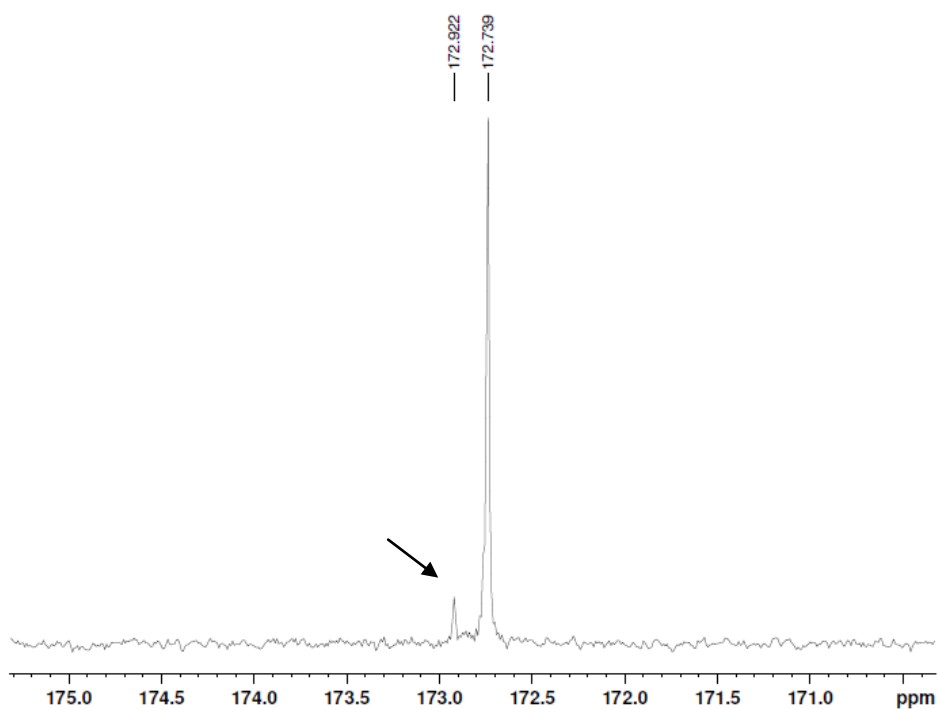


Figura 8.10 - Espectro RMN de ^{13}C do complexo AlIDA – Zoom da região de 175,5 a 170,5 ppm.

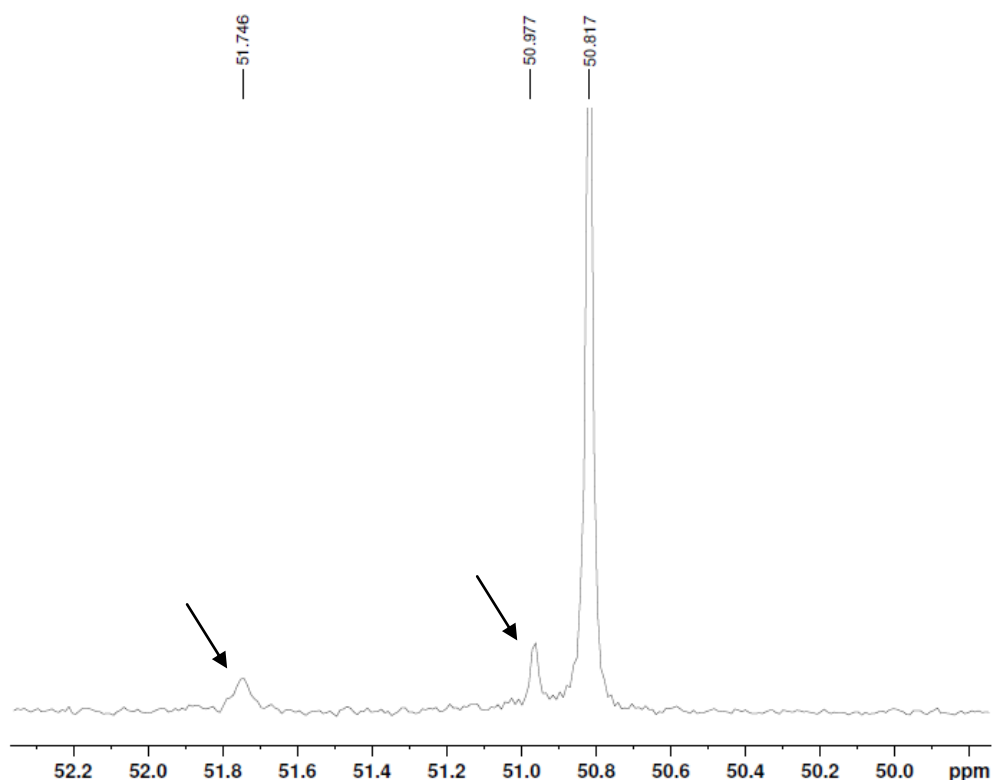


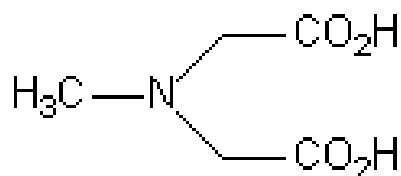
Figura 8.11 - Espectro RMN de ^{13}C do complexo AlIDA – Zoom da região de 52,4 a 48,8 ppm.

Nas figuras 8.10 e 8.11, estão indicados por setas os outros picos existentes; estes são relativos a espécies protonadas ou hidrolisadas do complexo.

8.2.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C do Ligante MIDA (Carbono Acoplado) e do Complexo AlMIDA

Nesta parte explicar-se-á os resultados de RMN que apontaram para o complexo AlMIDA a coordenação através dos oxigênios dos carboxilatos.

O espectro do ligante MIDA cuja estrutura pode ser vista na figura 8.12 foi realizado com acoplamento de ^1H (RMN de Carbono acoplado). Logo, no espectro, visualizado na figura 8.13, pode parecer que existem mais sinais do que o esperado, entretanto, os sinais referem-se apenas aos cinco carbonos existentes no ligante.



MIDA

Figura 8.12 – Ligante MIDA.

Isso ocorre, porque na análise de carbono acoplado, os sinais no espectro referem-se ao acoplamento C-H, em que os H estão diretamente ligados ao C, não ao acoplamento da vizinhança. Sendo assim, por exemplo, CH₃ (metilas) dão um quadrupletto, CH₂ um triplete, CH um dupletto e C um singletto.

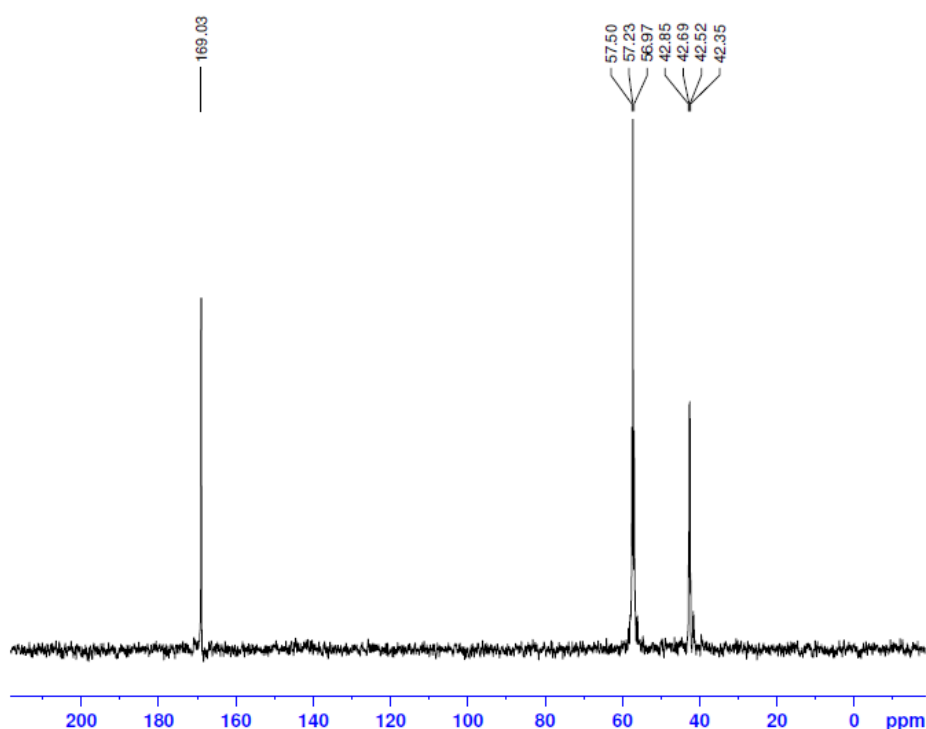


Figura 8.13 - Espectro RMN de C do ligante MIDA (Carbono acoplado).

No espectro da figura 8.13 e na sua expansão de escala da figura 8.14, embora pareça existir mais picos em ~42,5 ppm e ~57,0 ppm, na verdade, existem

apenas dois picos. Este efeito ocorreu devido o acoplamento de um hidrogênio na análise.

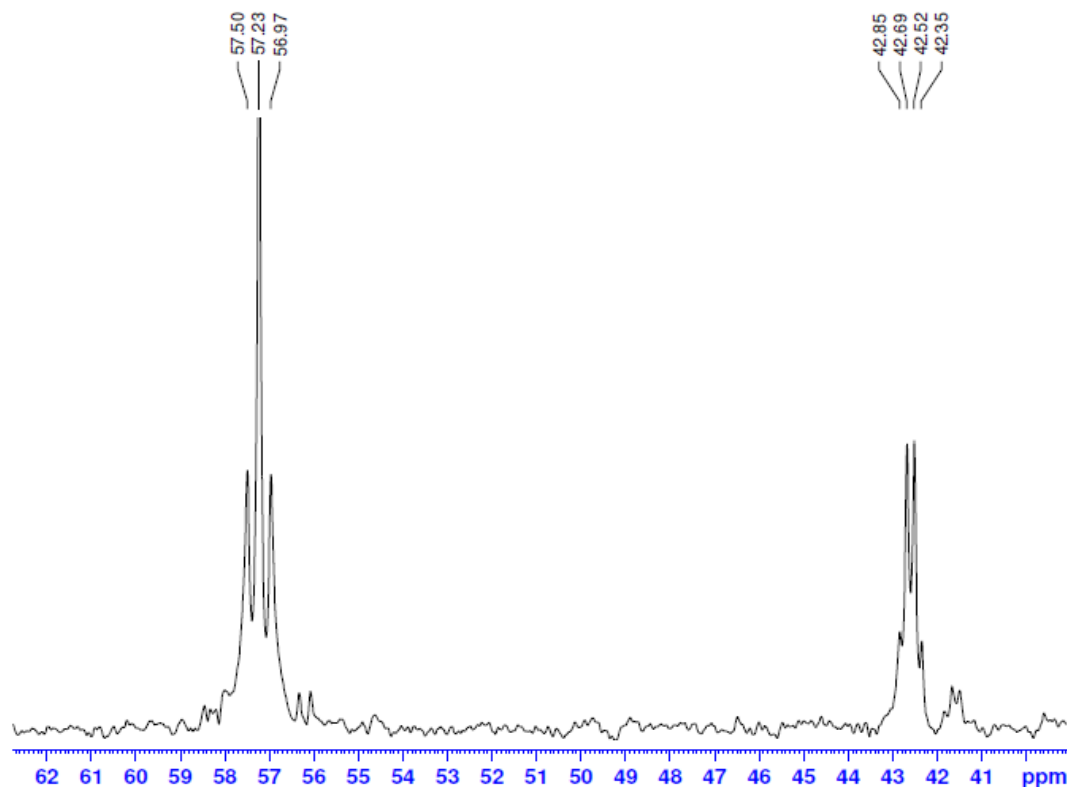


Figura 8.14 - Espectro RMN de C do ligante MIDA (Carbono acoplado) – Zoom da região de 62 a 41 ppm.

No espectro do ligante MIDA eram esperados 3 picos. Um pico referente aos dois carbonos equivalentes $\text{-CO}_2\text{H}$, um pico correspondente aos dois carbonos equivalentes $\text{-N-CH}_2\text{-CO}_2\text{H}$ e um pico relativo ao carbono -CH_3 .

Ressalta-se que quando mais de um carbono possui o mesmo deslocamento químico é porque estes são equivalentes na molécula, ou seja, têm a mesma vizinhança.

Os sinais dos carbonos do ligante citados são vistos no espectro RMN da figura 8.13, respectivamente, através dos picos em $\delta_3 = 169,03$ ppm, $\delta_2 = 57,23$ ppm e $\delta_1 = 42,60$ ppm.

Reconheceram-se os sinais de cada carbono, pois se sabe que o $\text{-CO}_2\text{H}$ apresenta deslocamento químico na faixa de 160 a 190 ppm, como pode ser visualizado através da figura 8.5 com deslocamentos químicos de grupos característicos no RMN de ^{13}C . Desta forma, atribui-se a estes carbonos o

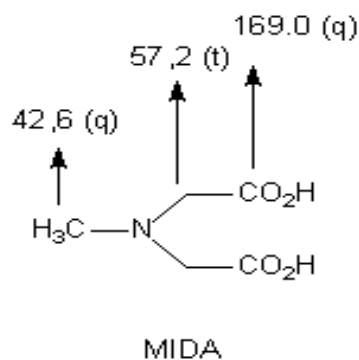
$\delta_3 = 169,03$ ppm, visto que como estes C possuem a mesma vizinhança, apresentaram apenas um pico.

Determinou-se que o pico correspondente aos dois carbonos equivalentes $-N-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ é $\delta_2 = 57,23$ ppm e que o pico relativo ao carbono $-\text{CH}_3$ é $\delta_1 = 42,60$ ppm, à medida que se sabe que baixa densidade eletrônica em torno de um átomo expõe o núcleo ao campo magnético e gera o aparecimento de sinais em campos baixos (ppm maiores) e que densidades eletrônicas relativamente altas em torno de um átomo blindam o núcleo contra o campo magnético, provocando o aparecimento de sinais em campos altos (ppm menores). Sendo assim, carbonos que estão ligados unicamente a outros átomos de carbono e de hidrogênio, têm blindagem elevada diante do campo magnético, mostrando sinais em ppm menores. Por outro lado, carbonos ligados a grupos eletronegativos, ou seja, grupos "retiradores de elétrons", estão relativamente desblindados, apresentando sinais em ppm maiores.

Além disso, como a análise efetuada é de RMN de carbono acoplado os picos do espectro de RMN consideram também os hidrogênios ligados diretamente ao carbono.

Logo, como no $-\text{CO}_2\text{H}$ não há nenhum hidrogênio ligado diretamente ao carbono, no espectro o sinal destes dois carbonos equivalentes é um singlete. No caso do $-N-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ como há dois hidrogênios ligados diretamente ao carbono, no espectro o sinal destes dois carbonos equivalentes é um tripleto, sendo um sinal do carbono e dois dos dois hidrogênios ligados diretamente a ele. Já no caso do $-\text{CH}_3$ como há três hidrogênios ligados diretamente ao carbono, no espectro o sinal deste carbono é um quadrupeto, sendo um sinal do carbono e três dos três hidrogênios ligados diretamente a ele. No caso do quadrupeto, o deslocamento químico do sinal é a média dos dois picos nas extremidades do quadrupeto – distintos dos outros dois, ou seja, $(42,8467 + 42,3541)/2 = 42,60$ ppm.

Na figura 8.15 podem ser observadas as atribuições dos picos em ppm do RMN para o ligante MIDA.



s = singleto
t = tripleto
q = quadrupeto

Figura 8.15 – Atribuições dos picos em ppm para o ligante MIDA.

Tabela 8.2 - Valores de $\log \beta_{HL}$ e $\log \beta_{AIL}$ para o IDA e MIDA

Ligantes	$\log \beta_{HL}$	$\beta_{ML}, M = Al(III)$
IDA	9,29 ^a	8,20 ^b
MIDA	9,49 ^a	7,97 ^a

a (Bendelá, 1990), 25°C e $I = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ [8.2]

b (Silva, 2003), 25°C e $I = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ [8.1]

Observando-se os valores das constantes da tabela 8.2, percebe-se que o MIDA tem um pK maior que o IDA, tendo assim uma maior basicidade, logo, o seu valor de β_{ML} deveria ser maior que o do IDA, o que não ocorre na prática.

Porém, se o AlMIDA se comportasse assim, tendo um valor de β_{ML} mais alto que o do AlIDA, estaria conforme o gráfico da figura 8.2 que mostra os valores de $\log \beta_{ML}$ versus os valores de $\log \beta_{HL}$ do ligante, na reta dos tridentados, bem como ocorreu para o AlIDA, entretanto isto não ocorre. Logo, supõe-se que o complexo AlMIDA provavelmente se comportaria como bidentado, mesmo porque este possui o átomo de nitrogênio de certa forma bloqueado estericamente pela presença da ligação com o grupamento metila.

Embora pudesse se reconhecer que o AlMIDA fosse bidentado através do valor de sua constante de estabilidade e do posicionamento adotado no gráfico da figura 8.2, não havia certezas quanto a coordenação através do ligante, existindo apenas estruturas propostas para o complexo binário. Na figura 8.16 expõe-se a estrutura proposta para o complexo AlMIDA.

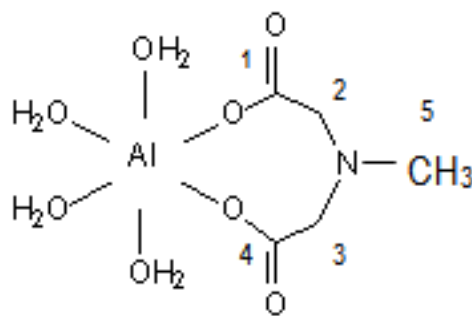


Figura 8.16 – Estrutura proposta para o complexo AIMIDA.

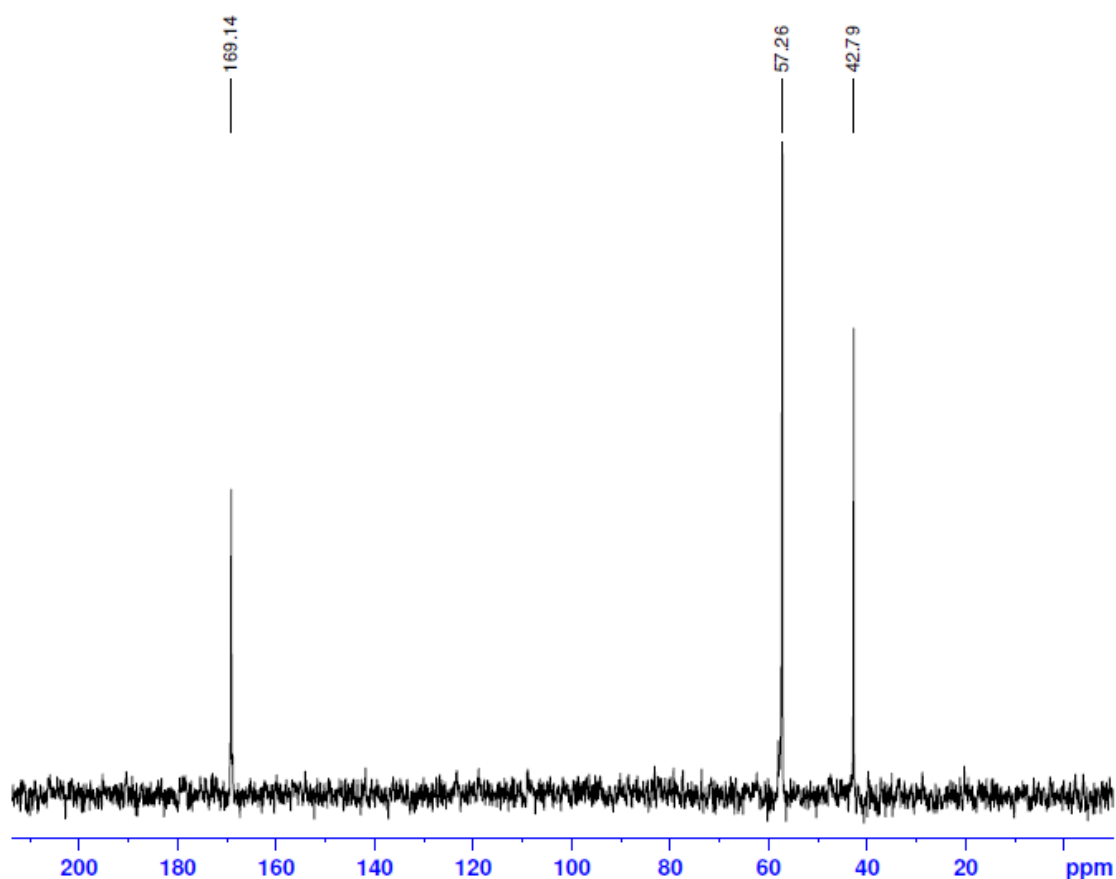


Figura 8.17 - Espectro RMN de ^{13}C do complexo AIMIDA.

No espectro da figura 8.17, existem 3 picos de C, vistos através dos deslocamentos químicos experimentais em $\delta_3 = 169,14$ ppm, $\delta_2 = 57,26$ ppm e $\delta_1 = 42,79$ ppm, que correspondem à estrutura proposta na figura 8.16.

No caso da estrutura proposta para o complexo AIMIDA, em que o MIDA se comporta como ligante bidentado, ligando-se ao Al(III) pelos dois átomos de oxigênios do carboxilato, o espectro deve possuir 3 picos de C: um dos carbonos 1

e 4, outro dos carbonos 2 e 3 e o do carbono 5. O que ocorreu no espectro experimental do complexo exposto na figura 8.17.

Na figura 8.18 podem ser vistas as atribuições dos picos, em ppm, do RMN de ^{13}C para o complexo AlMIDA.

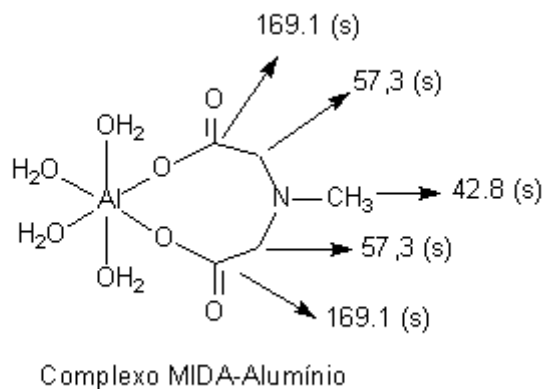


Figura 8.18 – Atribuições dos picos, em ppm, para o complexo AlMIDA.

Em relação ao ligante, os carbonos e os deslocamentos químicos apresentam as seguintes diferenças se comparado ao complexo: nos C de $-\text{C}(\text{O})_2\text{R}$ a $|\Delta\delta_3|$ é 0,11 ppm, nos C de $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{R}$ a $|\Delta\delta_2|$ é 0,03 ppm e no C de $-\text{CH}_3$ a $|\Delta\delta_1|$ é 0,19 ppm. Indicando que houve realmente a complexação com íon alumínio (III).

Outra proposta de estrutura pensada para o complexo AlMIDA, seria a da coordenação ocorrendo através de um átomo de oxigênio do carboxilato e do átomo de nitrogênio da amina do MIDA, porém, um espectro de RMN de ^{13}C que representasse esta estrutura teria 5 picos distintos, um de cada carbono, visto que nenhum destes C seria equivalente. O que não ocorreu no espectro RMN de ^{13}C do complexo.

8.2.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C e ^{27}Al dos Aminoácidos Sulfurados e dos Complexos Al-Aminoácidos Sulfurados

(Aminoácidos = Cisteína, Homocisteína, Penicilamina e Metionina)

Pelo que se observou posteriormente em relação aos átomos pelos quais os ligantes se coordenam com o íon metálico alumínio(III) no gráfico da figura 8.2 e, também, no estudo potenciométrico e no espectroscópico Raman, os aminoácidos

sulfurados não se comportaram de maneira constante. Ou seja, os aminoácidos Cis, Hcis e Met atuaram como bidentados e a Pen como tridentada.

Com o objetivo de corroborar os demais resultados, optou-se pela realização da espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{13}C e ^{27}Al .

Destaca-se que, em nenhum dos espectros abaixo de RMN de ^{13}C , qualquer carbono possui o mesmo deslocamento químico que outro, logo, não há carbonos equivalentes nas moléculas.

8.2.3.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C e ^{27}Al do Ligante Metionina e do Complexo AlMetionina

Na figura 8.19, pode ser vista a estrutura do ligante Met e, na figura 8.20, o seu espectro RMN de ^{13}C .

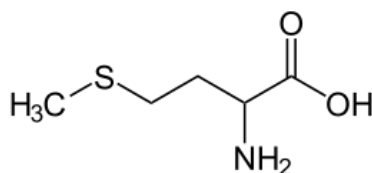


Figura 8.19 – Ligante metionina.

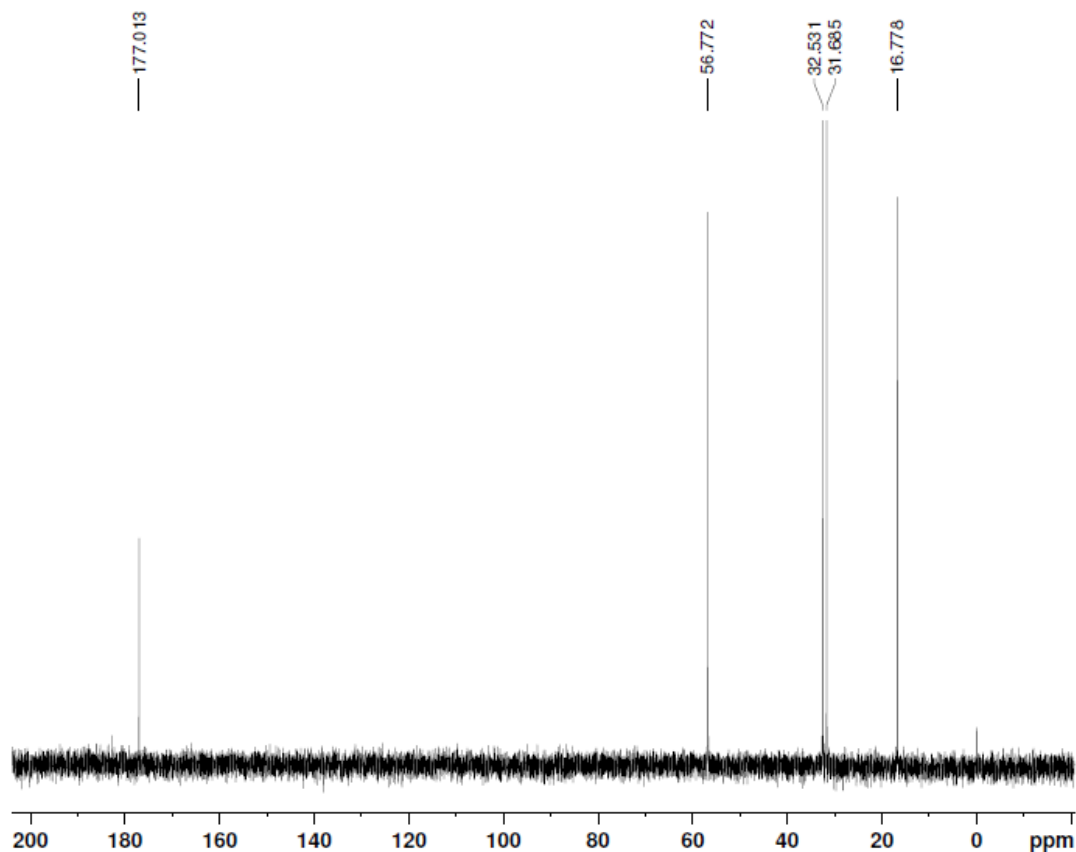


Figura 8.20 - RMN de ^{13}C do ligante metionina.

No espectro da figura 8.20 existem cinco picos relativos aos cinco carbonos da Met: $-\text{C}\text{O}_2\text{H}$, ${}^2\text{HN}-\text{C}\text{H}-$, $-\text{S}-\text{C}\text{H}_2-\text{C}-$, $-\text{C}-\text{C}\text{H}_2-\text{C}-$ e $\text{H}_3\text{C}-\text{S}-$.

Os sinais dos carbonos aludidos são observados, respectivamente, através dos picos em $\delta_5 = 177,01$ ppm, $\delta_4 = 56,77$ ppm, $\delta_3 = 32,53$ ppm, $\delta_2 = 31,68$ ppm e $\delta_1 = 16,78$ ppm.

Na figura 8.21 são observadas as atribuições dos picos de RMN de ^{13}C , em ppm, para o ligante Met.

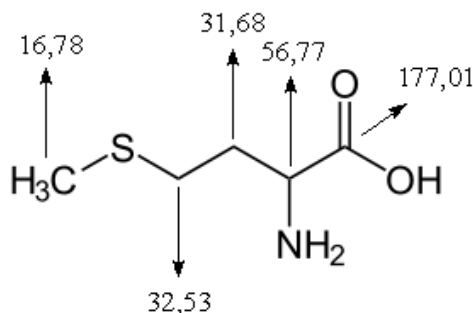


Figura 8.21 – Atribuições dos picos, em ppm, para o ligante metionina.

Distinguiram-se os sinais de cada carbono, pois, como pode ser visualizado através da figura 8.5, sabe-se que o $-\text{C}\text{O}_2\text{H}$ apresenta deslocamento químico na faixa de 160 a 190 ppm, o $\text{H}_2\text{N}-\text{C}\text{H}-$ oferece deslocamento químico na faixa de 20 a 65 ppm, o $-\text{S}-\text{C}\text{H}_2-\text{C}-$ e o $\text{H}_3\text{C}-\text{S}-$ têm deslocamento químico na faixa de 5 a 45 ppm e o $-\text{C}-\text{C}\text{H}_2-\text{C}-$ que corresponde a um carbono saturado ligado a 2 C e 2 H, dá um deslocamento químico na faixa 45 a -5 ppm.

Somando-se a isso, reconhece-se que baixa densidade eletrônica em torno de um núcleo ocasiona sinais em ppm maiores e que densidades eletrônicas relativamente altas geram sinais em ppm menores. Logo, o carbono $\text{H}_3\text{C}-\text{S}-$ ligado a três hidrogênios e um enxofre possui o menor sinal em ppm, visto que tem blindagem elevada diante do campo magnético e os carbonos $-\text{S}-\text{C}\text{H}_2-\text{C}-$ e $-\text{C}-\text{C}\text{H}_2-\text{C}-$ possuem sinais em ppm muito próximos, porque ambos estão ligados a dois hidrogênios, entretanto, o $-\text{S}-\text{C}\text{H}_2-\text{C}-$ está ligado ainda a um enxofre e um carbono enquanto que o $-\text{C}-\text{C}\text{H}_2-\text{C}-$ está ligado ainda a dois carbonos.

Segundo estudos analisando-se os carbonos do aminoácido Met percebe-se que o carbono $-\text{S}-\text{C}\text{H}_2-\text{C}-$ apresenta o sinal de RMN de ^{13}C ligeiramente maior que o $-\text{C}-\text{C}\text{H}_2-\text{C}-$ [8.5].

Na figura 8.22 nota-se a estrutura proposta para o complexo AlMet e na figura 8.23 o espectro do complexo AlMet.

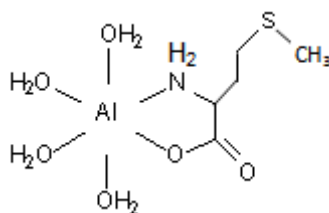


Figura 8.22 – Estrutura proposta para o complexo AlMetionina.

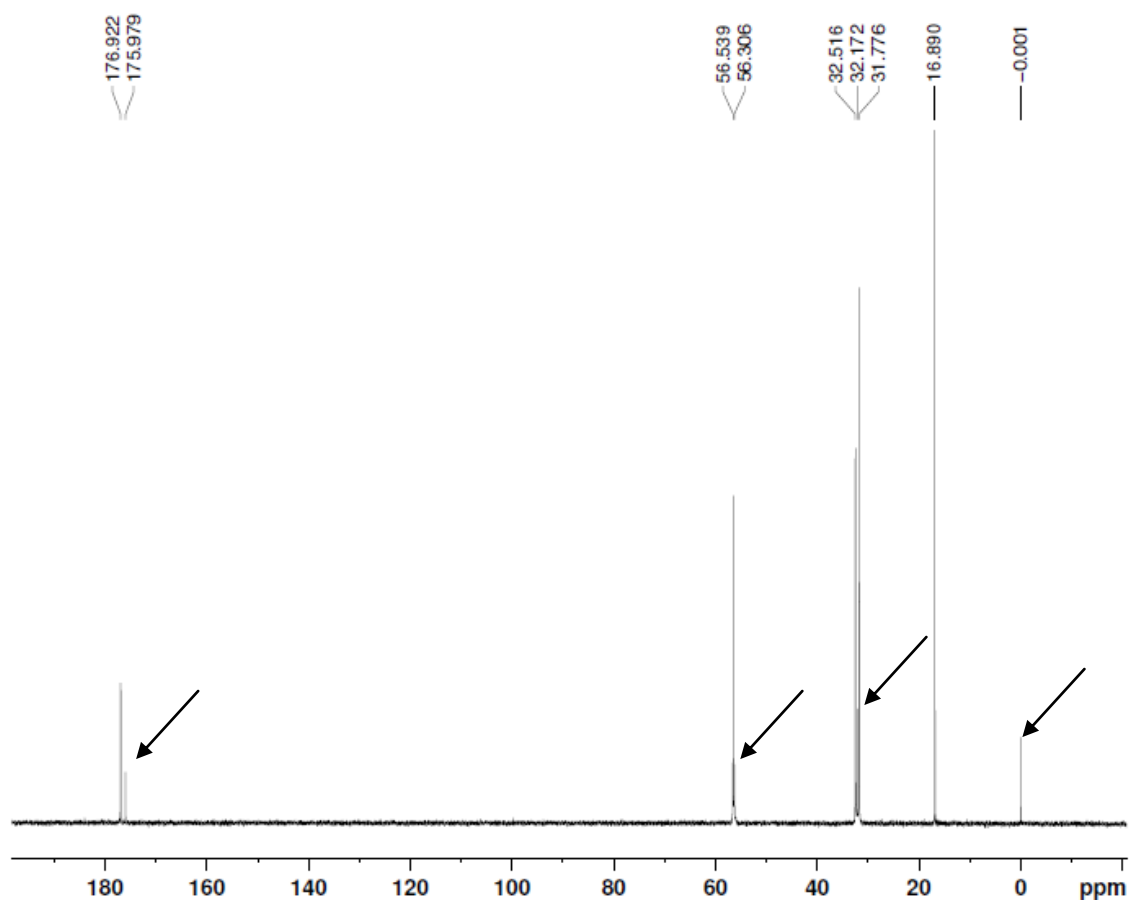


Figura 8.23 - RMN de ^{13}C do sistema alumínio e metionina.

No espectro da figura 8.23 há 5 picos principais de carbono com maior intensidade, registrados através dos deslocamentos químicos experimentais em $\delta_5 = 176,92 \text{ ppm}$, $\delta_4 = 56,54 \text{ ppm}$, $\delta_3 = 32,52 \text{ ppm}$, $\delta_2 = 31,78 \text{ ppm}$ e $\delta_1 = 16,89 \text{ ppm}$. Que são compatíveis com a estrutura proposta na figura 8.22.

Nesta mesma figura 8.23 são destacados por setas os picos de menor intensidade.

Na figura 8.24 são observadas as atribuições dos picos para o complexo AlMet.

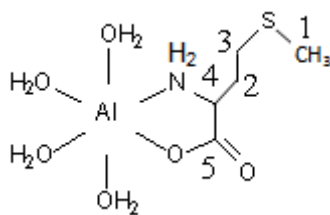


Figura 8.24 – Atribuições dos picos para o complexo AlMetionina.

Comparando-se o complexo ao ligante, os deslocamentos químicos dos carbonos apresentam as seguintes diferenças: no C de $-\text{C}\text{O}_2\text{R}$ a $|\Delta\delta_5|$ é 0,09 ppm, no C de $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}-$ a $|\Delta\delta_4|$ é 0,23 ppm, no C de $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}-$ a $|\Delta\delta_3|$ é 0,01 ppm, no C de $-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-$ a $|\Delta\delta_2|$ é 0,10 ppm e no C de $\text{H}_3\text{C}-\text{S}-$ a $|\Delta\delta_1|$ é 0,11 ppm. Indicando que houve a complexação com íon alumínio(III).

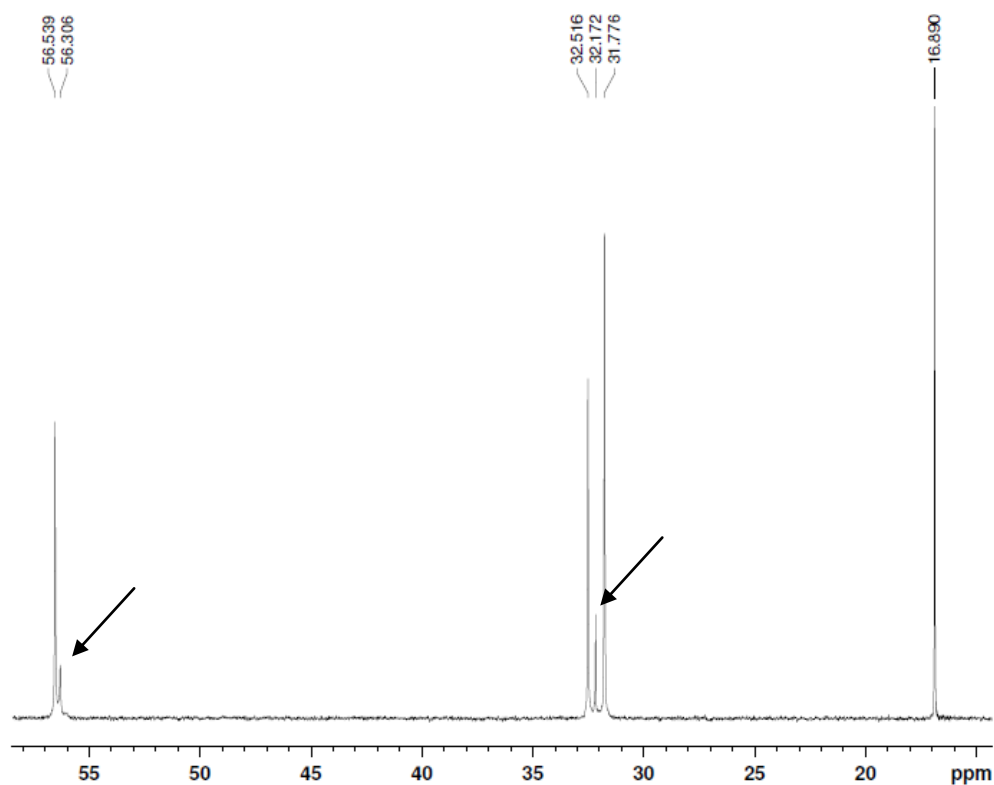


Figura 8.25 - RMN de ^{13}C do sistema alumínio e metionina – Zoom da região de 58 a 15 ppm.

Nas figuras 8.23 e 8.25 percebe-se a formação de subprodutos em pequenas quantidades, que representam provavelmente espécies protonadas ou hidrolisadas do complexo.

Na figura 8.26 é visualizado o espectro de RMN de ^{27}Al (Escala em ppm) do sistema alumínio e Met.

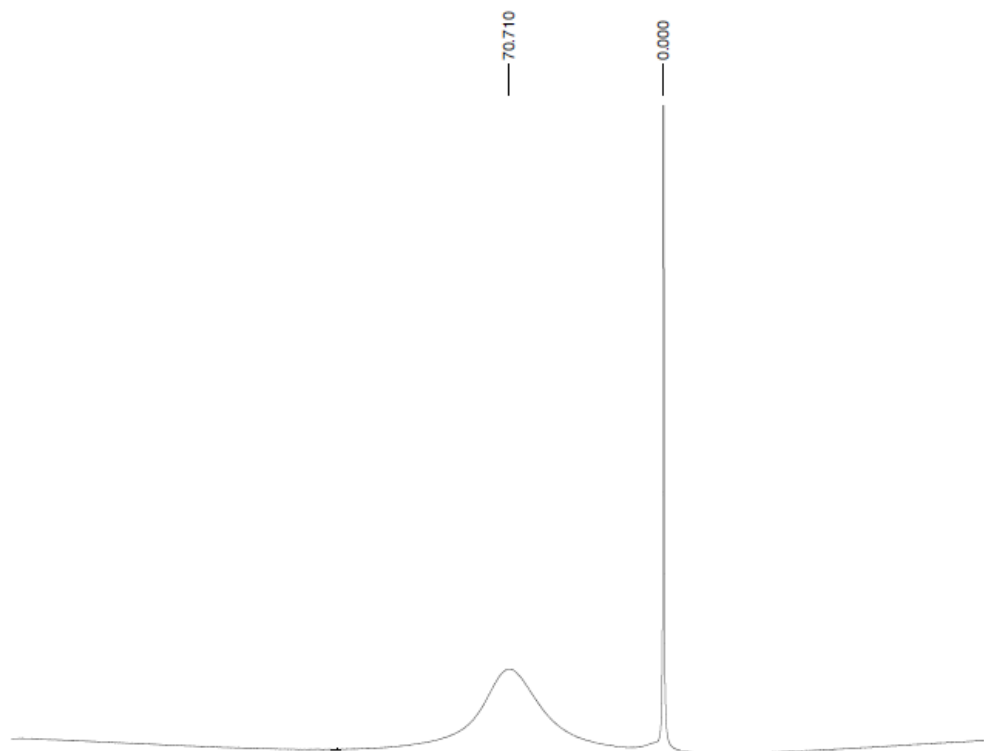


Figura 8.26 - RMN de ^{27}Al do sistema alumínio e metionina (Escala em ppm)

O RMN de ^{27}Al é útil no estudo dos modos de coordenação do Al(III) com aminoácidos e outros ligantes, bem como para a especiação de Al(III) em solução aquosa.

No espectro RMN de ^{27}Al do sistema binário alumínio e Met da figura 8.26 existem dois sinais relativos ao íon alumínio(III). Um pico em 0,00 ppm bastante intenso e outro em 70,71 ppm.

Diversos estudos indicam que picos na região de 0,00 ppm são uma característica acentuada do íon alumínio(III) octaédrico, correspondendo a espécies monoméricas octaédricas [8.6, 8.7, 8.8].

O pico em 0,00 ppm é alto e estreito, sendo um pouco mais largo na base. Observando-se a distribuição de espécies em função do pH para o sistema Al:Met presente na figura 6.15 do capítulo 6, percebe-se que em pH menor que 4,0 há a predominância do íon alumínio(III) e da espécie ML do complexo (AlMet). A partir do pH 3,5 observa-se ainda espécies hidrolisadas do metal.

Isto demonstra que em um pH baixo de análise, pH $\sim 3,0$, ainda há uma quantidade perceptível de íon Al^{3+} livre. Entretanto, sabe-se que, com o aumento

do pH, ocorre rápida hidrólise. Por isso, optou-se por manter a análise de RMN de ^{27}Al no pH inicial da mistura (pH ~3,0).

Logo, nota-se que o pico em 0,00 ppm diz respeito as espécies AlMet e também $[\text{Al}(\text{D}_2\text{O})_6]^{3+}$, concordando-se assim com o exposto pela distribuição de espécies da figura 6.15.

Na figura 8.26 percebe-se além do pico em 0,00 ppm predominante no espectro, um pico adicional em 70,71 ppm.

Sinais de RMN de ^{27}Al na região por volta de 60,0 ppm sugerem que a estrutura da espécie seja tetraédrica.

O deslocamento químico em ~63,0 ppm, por exemplo, é induzido pelo núcleo do átomo tetraédrico de alumínio do aglomerado polinuclear de Al_{13} , $([\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+})$ [8.9].

De modo que o pico em 70,71 ppm, que possui uma intensidade acentuadamente inferior, refere-se a espécies hidrolisadas do íon alumínio(III), provavelmente polinucleares, porque mesmo a análise sendo feita em um pH baixo, já ocorre a hidrólise.

8.2.3.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C e ^{27}Al do Ligante Cisteína e do Complexo AlCisteína

Na figura 8.27 pode ser visualizada a estrutura do ligante Cis e na figura 8.28 o seu espectro RMN de ^{13}C .

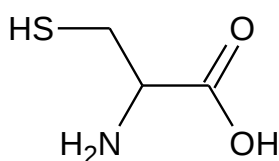


Figura 8.27 – Ligante cisteína

No espectro da figura 8.28, existem três picos correlativos aos três carbonos da Cis: $-\text{C}\text{O}_2\text{H}$, ${}^2\text{HN}-\text{CH}-$ e $\text{HS}-\text{CH}_2-$.

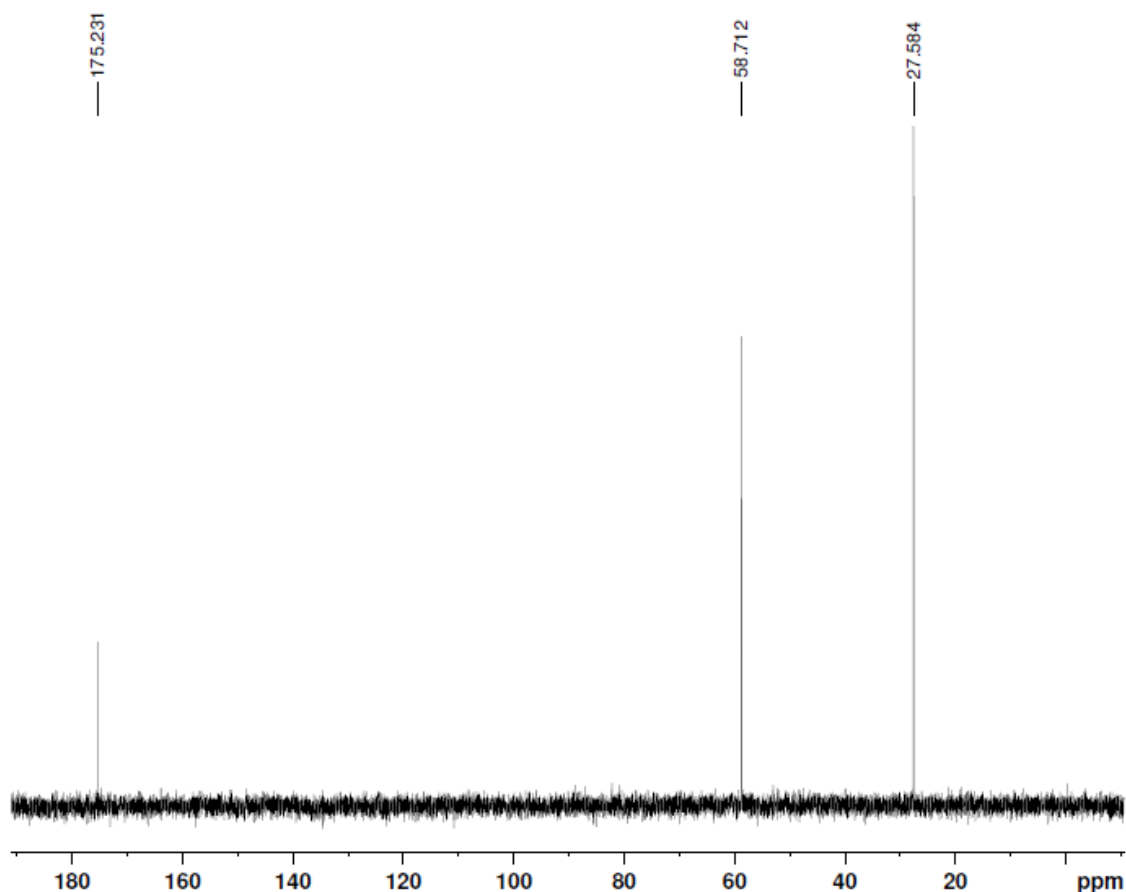


Figura 8.28 - RMN de ^{13}C do ligante cisteína

Os sinais dos carbonos citados são vistos, respectivamente, através dos picos em $\delta_3 = 175,23$ ppm, $\delta_2 = 58,71$ ppm e $\delta_1 = 27,58$ ppm.

Na figura 8.29 são observadas as atribuições dos picos de RMN de ^{13}C em ppm para o ligante Cis.

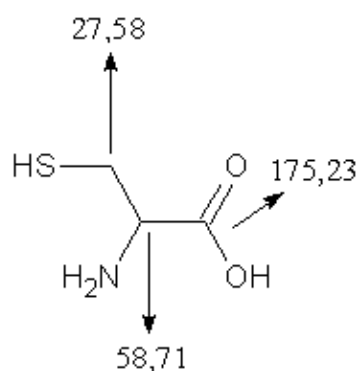


Figura 8.29 – Atribuições dos picos em ppm para o ligante cisteína

Distinguiram-se os sinais de cada carbono, pois se sabe que o $-\text{C}(\text{O})_2\text{H}$ apresenta deslocamento químico na faixa de 160 a 190 ppm, o ${}^2\text{HN}-\text{CH}-$ oferece

deslocamento químico na faixa de 20 a 65 ppm e o HS-CH₂- tem deslocamento químico na faixa de 5 a 45 ppm.

Além disso, estudo mostra deslocamentos químicos semelhantes e as mesmas atribuições para este aminoácido [8.5].

Na figura 8.30 é vista a estrutura proposta para o complexo AlCis e na figura 8.31 o espectro deste complexo.

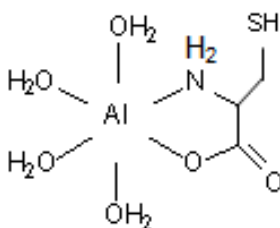


Figura 8.30 – Estrutura proposta para o complexo AlCisteína

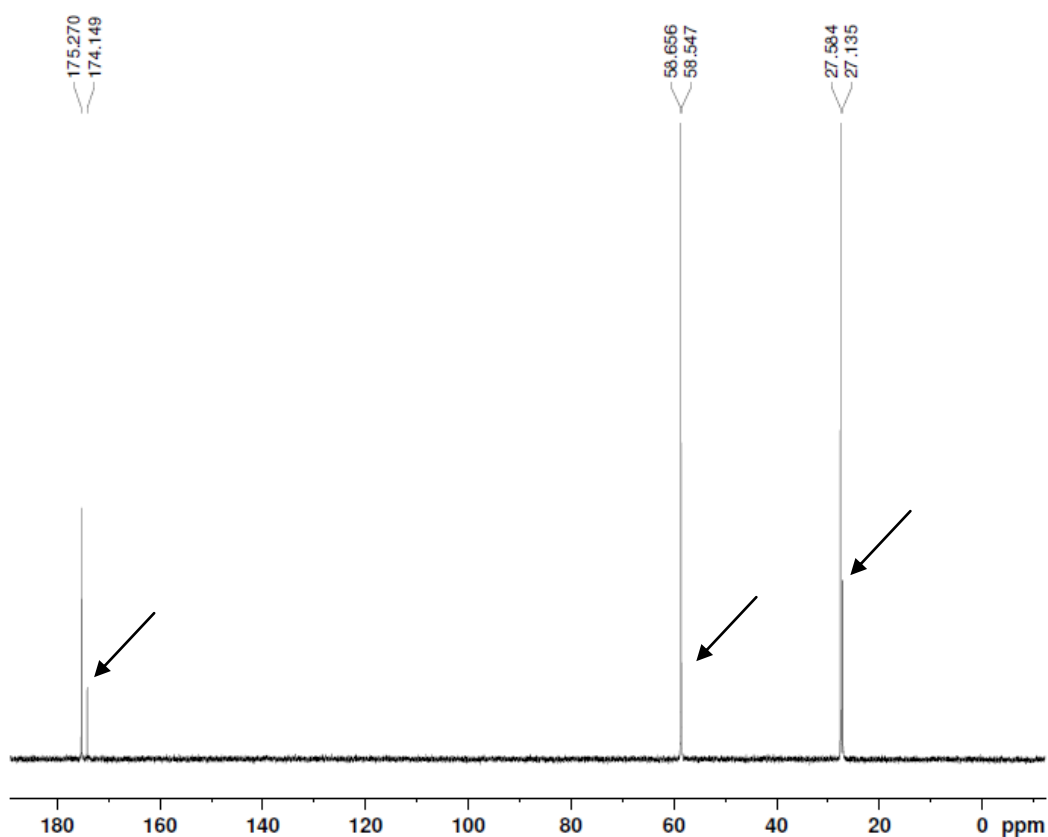


Figura 8.31 - RMN de ¹³C do sistema alumínio e cisteína

No espectro da figura 8.31, há 3 picos de carbono de maior intensidade, notados através dos deslocamentos químicos experimentais em $\delta_3 = 175,27$ ppm,

$\delta_2 = 58,66$ ppm e $\delta_1 = 27,58$ ppm, que são compatíveis com a estrutura proposta na figura 8.30.

Nesta mesma figura 8.31 são destacados por setas os picos de menor intensidade.

Na figura 8.32 são observadas as atribuições dos sinais do RMN para o complexo AlCis.

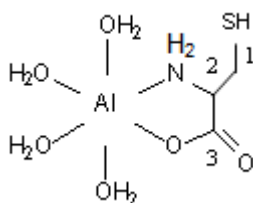


Figura 8.32 – Atribuições dos picos para o complexo AlCisteína

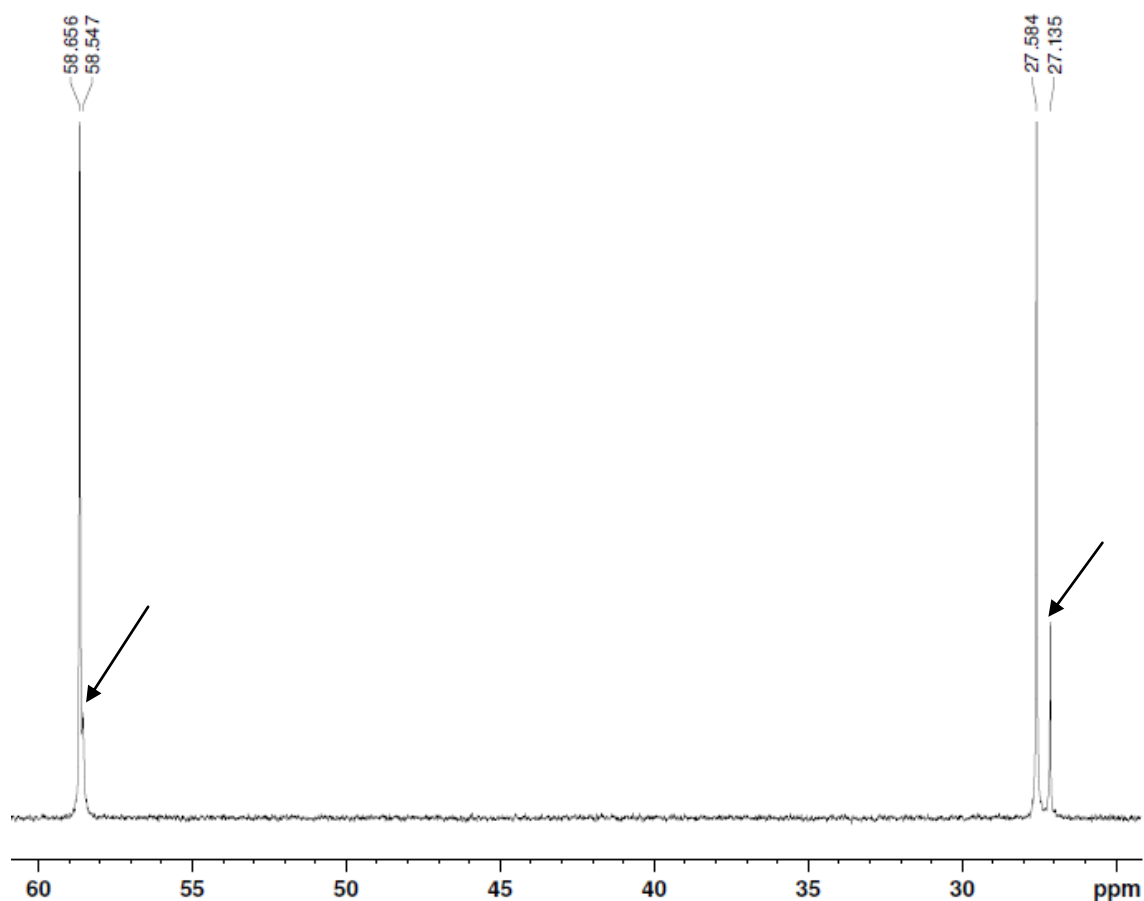


Figura 8.33 - RMN de ^{13}C do sistema alumínio e cisteína – zoom da região de 61 a 24 ppm

Comparando-se o complexo ao ligante, os deslocamentos químicos dos carbonos apresentam as seguintes diferenças: no C de $-\text{C}\text{O}_2\text{R}$ a $|\Delta\delta_3|$ é 0,04 ppm,

no C de $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}-$ a $|\Delta\delta_2|$ é 0,05 ppm e no C de $\text{HS}-\text{CH}_2-$ a $|\Delta\delta_1|$ é 0,00 ppm. Indicando que houve a complexação com íon alumínio(III), entretanto, sem a participação do grupo sulfidril, já que a $\Delta\delta$ do carbono diretamente ligado ao enxofre é exatamente igual a 0,00 ppm.

Nas figuras 8.31 e 8.33 percebe-se a formação de subprodutos em pequenas quantidades, que podem ser espécies protonadas ou hidrolisadas do complexo.

Na figura 8.34 é observado o espectro de RMN de ^{27}Al (Escala em ppm) do sistema alumínio e Cis.

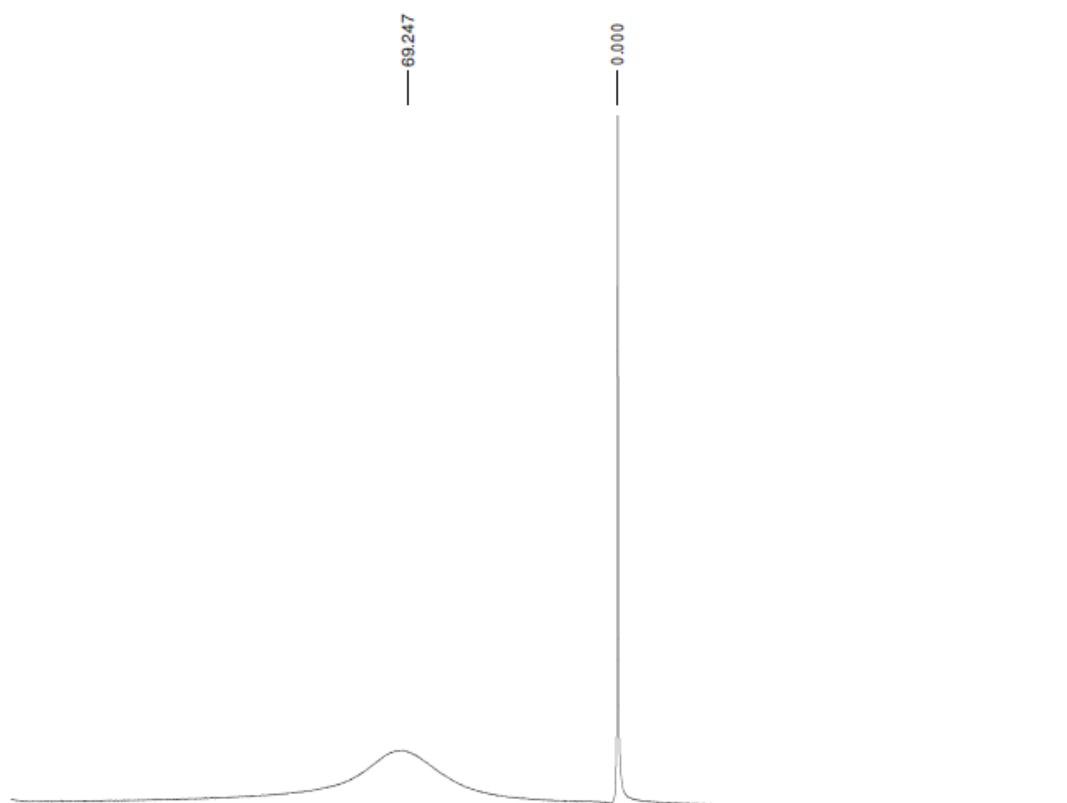


Figura 8.34 - RMN de ^{27}Al do sistema alumínio e cisteína (Escala em ppm)

No espectro RMN de ^{27}Al do sistema binário alumínio e Cis da figura 8.34 existem dois sinais relativos ao íon alumínio(III). Um pico em 0,00 ppm bastante intenso (estrutura octaédrica) e outro em 69,25 ppm (estrutura tetraédrica).

O pico em 0,00 ppm é alto e estreito, sendo um pouco mais largo na base. Observando-se a distribuição de espécies em função do pH para o sistema Al:Cis presente na figura 6.16 do capítulo 6, percebe-se que em pH menor que 4,0 há a predominância da espécie protonada do complexo (AlCisH) e do íon alumínio(III).

Logo, nota-se que o pico em 0,00 ppm diz respeito as espécies AlCisH e também $[\text{Al}(\text{D}_2\text{O})_6]^{3+}$, concordando-se assim com o exposto pela distribuição de espécies da figura 6.16.

Na figura 8.34 percebe-se além do pico em 0,00 ppm predominante no espectro, um pico adicional em 69,25 ppm.

Desta maneira, de forma análoga ao que ocorreu para o ligante metionina, o pico em 69,25 ppm, que possui uma intensidade inferior, refere-se a espécies hidrolisadas do íon alumínio(III).

8.2.3.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C e ^{27}Al do Ligante Homocisteína e do Complexo AlHomocisteína

Na figura 8.35 pode ser visualizada a estrutura do ligante Hcis e na figura 8.36 o seu espectro RMN de ^{13}C .

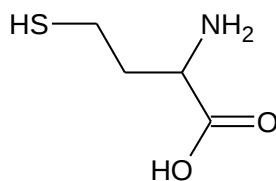


Figura 8.35 – Ligante homocisteína

No espectro da figura 8.36, existem quatro picos arrolados aos quatro carbonos da Hcis: $-\text{C}\text{O}_2\text{H}$, ${}^2\text{HN}-\text{CH}-$, CH_2-CH_2- e $\text{HS}-\text{CH}_2-$.

Os sinais dos carbonos citados são observados, respectivamente, através dos picos em $\delta_4 = 177,04$ ppm, $\delta_3 = 56,48$ ppm, $\delta_2 = 37,45$ ppm e $\delta_1 = 22,64$ ppm.

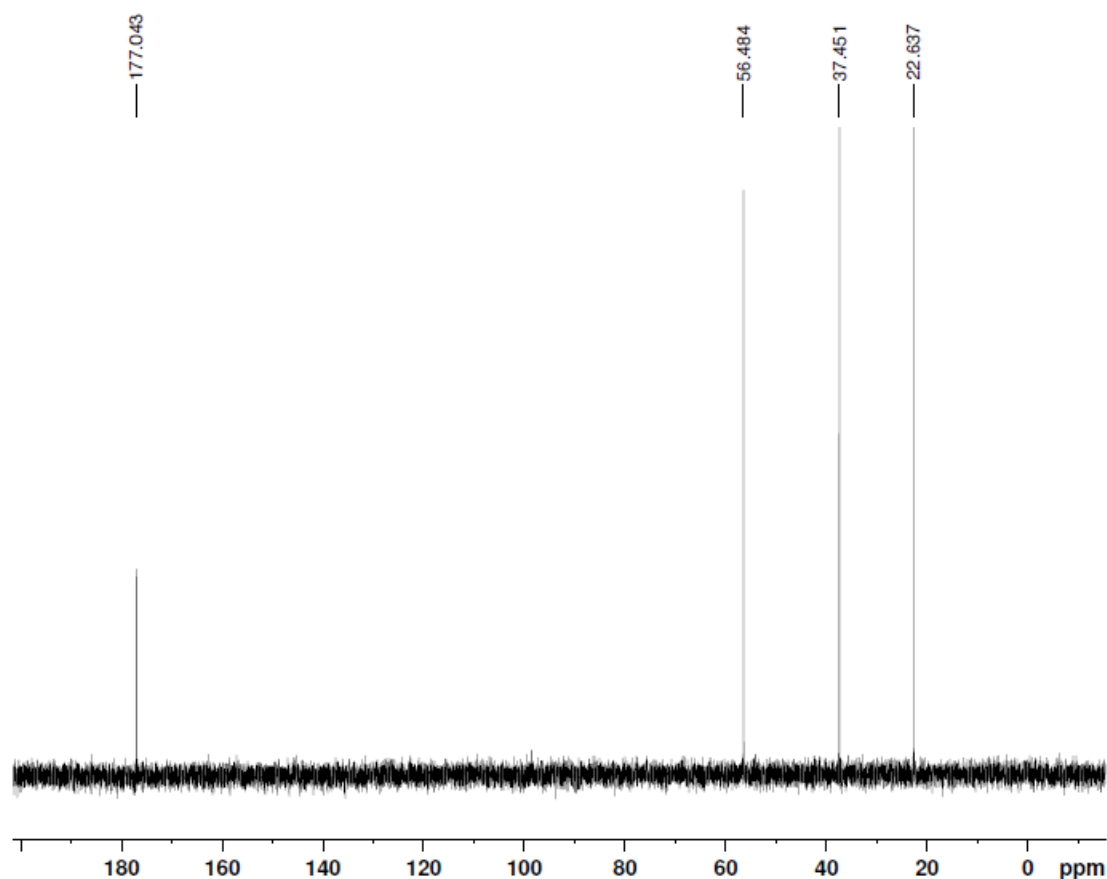


Figura 8.36 - RMN de ^{13}C do ligante homocisteína

Na figura 8.37 são destacadas as atribuições dos picos de RMN de ^{13}C em ppm para o ligante Hcis.

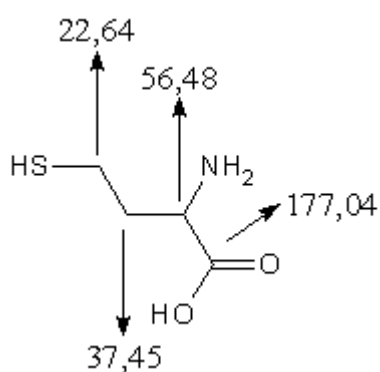


Figura 8.37 – Atribuições dos picos em ppm para o ligante homocisteína

Distinguiram-se os sinais de cada carbono a partir da análise de densidade eletrônica em torno de cada átomo e da concordância dos sinais com os deslocamentos químicos característicos para os átomos, que podem ser observados na figura 8.5.

Na figura 8.38 encontra-se a estrutura proposta para o complexo AlHcis e na figura 8.39 o espectro do complexo.

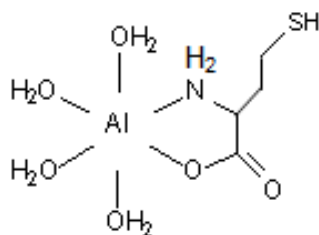


Figura 8.38 – Estrutura proposta para o complexo AlHomocisteína

No espectro da figura 8.39, há 4 picos de carbono de maior intensidade, vistos através dos deslocamentos químicos experimentais em $\delta_4 = 177,20$ ppm, $\delta_3 = 56,51$ ppm, $\delta_2 = 37,70$ ppm e $\delta_1 = 23,04$ ppm, que são compatíveis com a estrutura proposta na figura 8.38.

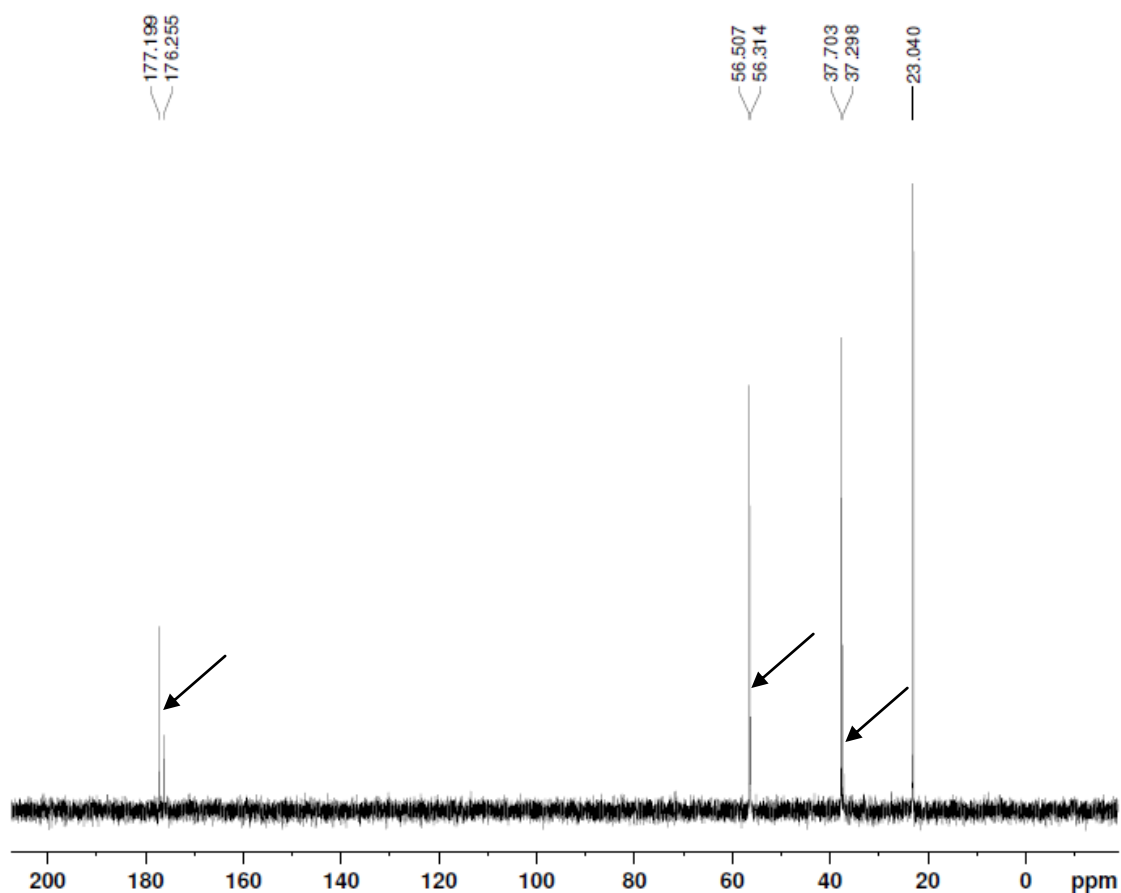


Figura 8.39 - RMN de ^{13}C do sistema alumínio e homocisteína

Na figura 8.39 são destacados por setas ainda os picos de menor intensidade.

Na figura 8.40 são observadas as atribuições dos picos para o complexo AlHcis.

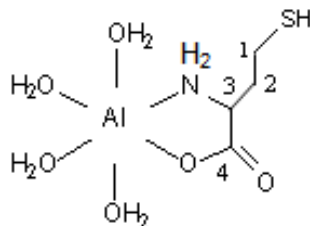


Figura 8.40 – Atribuições dos picos para o complexo AlHomocisteína

Comparando-se o complexo ao ligante, os deslocamentos químicos dos carbonos apresentam as seguintes diferenças: no C de $-\text{C}\text{O}_2\text{R}$ a $|\Delta\delta_4|$ é 0,16 ppm, no C de $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}-$ a $|\Delta\delta_3|$ é 0,03 ppm, no C de CH_2-CH_2- a $|\Delta\delta_2|$ é 0,25 ppm e no C de $\text{HS}-\text{CH}_2-$ a $|\Delta\delta_1|$ é 0,40 ppm. Indicando que houve a complexação com íon alumínio (III).

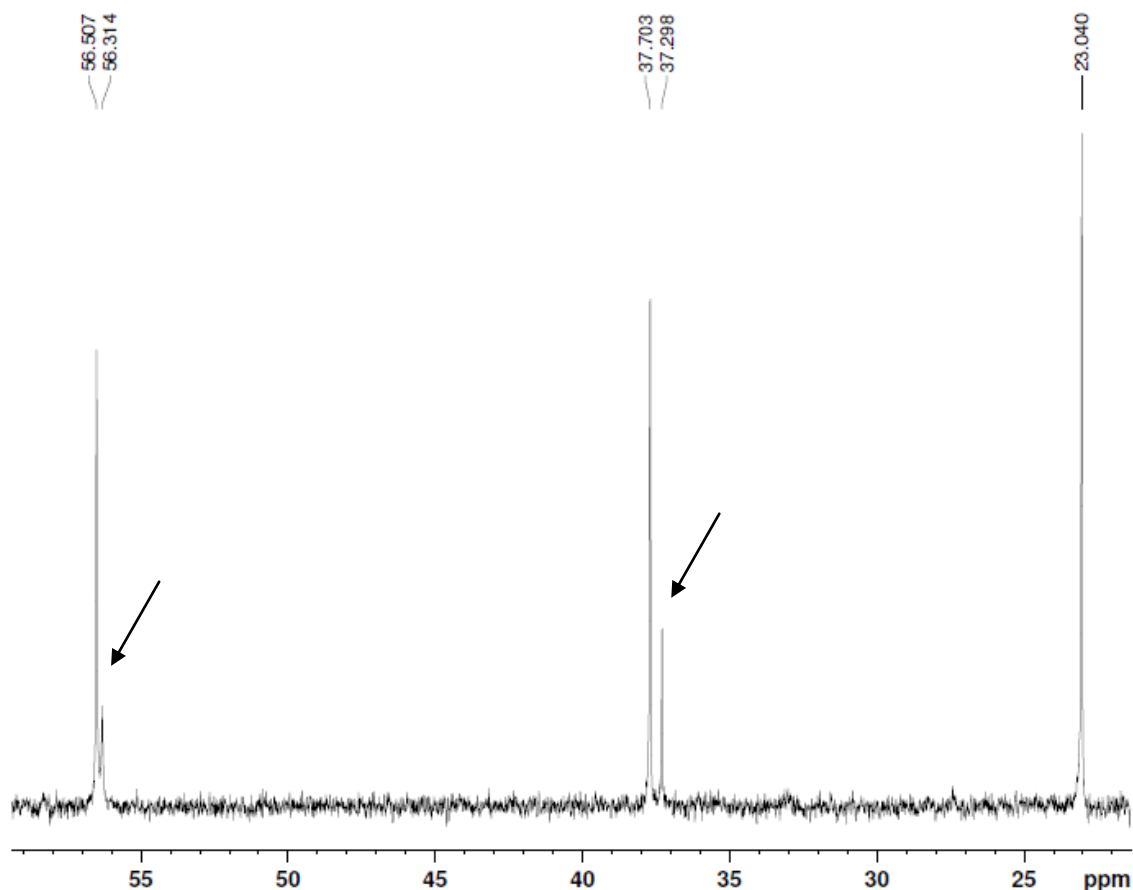


Figura 8.41 - RMN de ^{13}C do sistema alumínio e homocisteína – Zoom da região de 59 a 21 ppm

Nas figuras 8.39 e 8.41 intui-se a formação de subprodutos em pequenas quantidades, que podem ser espécies protonadas ou hidrolisadas do complexo.

Na figura 8.42 é observado o espectro de RMN de ^{27}Al (Escala em ppm) do sistema alumínio e Hcis.

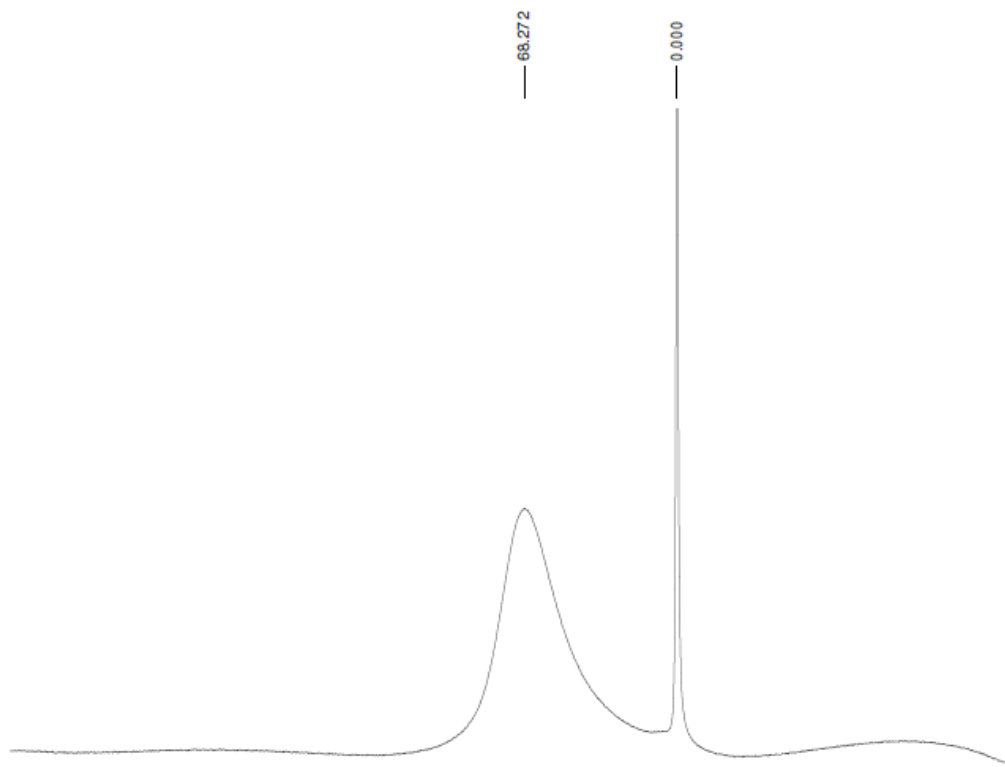


Figura 8.42 - RMN de ^{27}Al do sistema alumínio e homocisteína (Escala em ppm)

No espectro RMN de ^{27}Al do sistema binário alumínio e Hcis da figura 8.42 existem dois sinais relativos ao íon alumínio(III). Um pico em 0,00 ppm bastante intenso (estrutura octaédrica) e outro em 68,27 ppm (estrutura tetraédrica).

O pico em 0,00 ppm é alto e estreito, sendo um pouco mais largo na base e, posteriormente, ele torna-se mais fino. Observando-se a distribuição de espécies em função do pH para o sistema Al:Hcis presente na figura 6.17 do capítulo 6, percebe-se que em pH menor que 4,0 há a predominância da espécie protonada do complexo (AlHcisH), do íon alumínio(III) e da espécie hidrolisada do complexo (AlHcisOH).

Logo, nota-se que o pico em 0,00 ppm diz respeito as espécies AlHcisH , AlHcisOH e também $[\text{Al}(\text{D}_2\text{O})_6]^{3+}$, concordando-se assim com a distribuição de espécies da figura 6.17.

Desta maneira, o pico em 68,27 ppm, que possui uma intensidade inferior refere-se a espécies hidrolisadas poliméricas de Al(III).

8.2.3.4 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C e ^{27}Al do Ligante Penicilamina e do Complexo AlPenicilamina

Na figura 8.43 pode ser vista a estrutura do ligante Pen e na figura 8.44 o seu espectro RMN de ^{13}C .

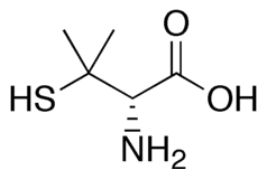


Figura 8.43 – Ligante penicilamina

No espectro da figura 8.44, existem cinco picos correspondentes aos cinco carbonos da Pen: $-\text{CO}_2\text{H}$, $^2\text{HN}-\text{CH}-$, $\text{HS}-\text{C}-$, $-\text{C}-\text{CH}_3$ e $-\text{C}-\text{CH}_3$.

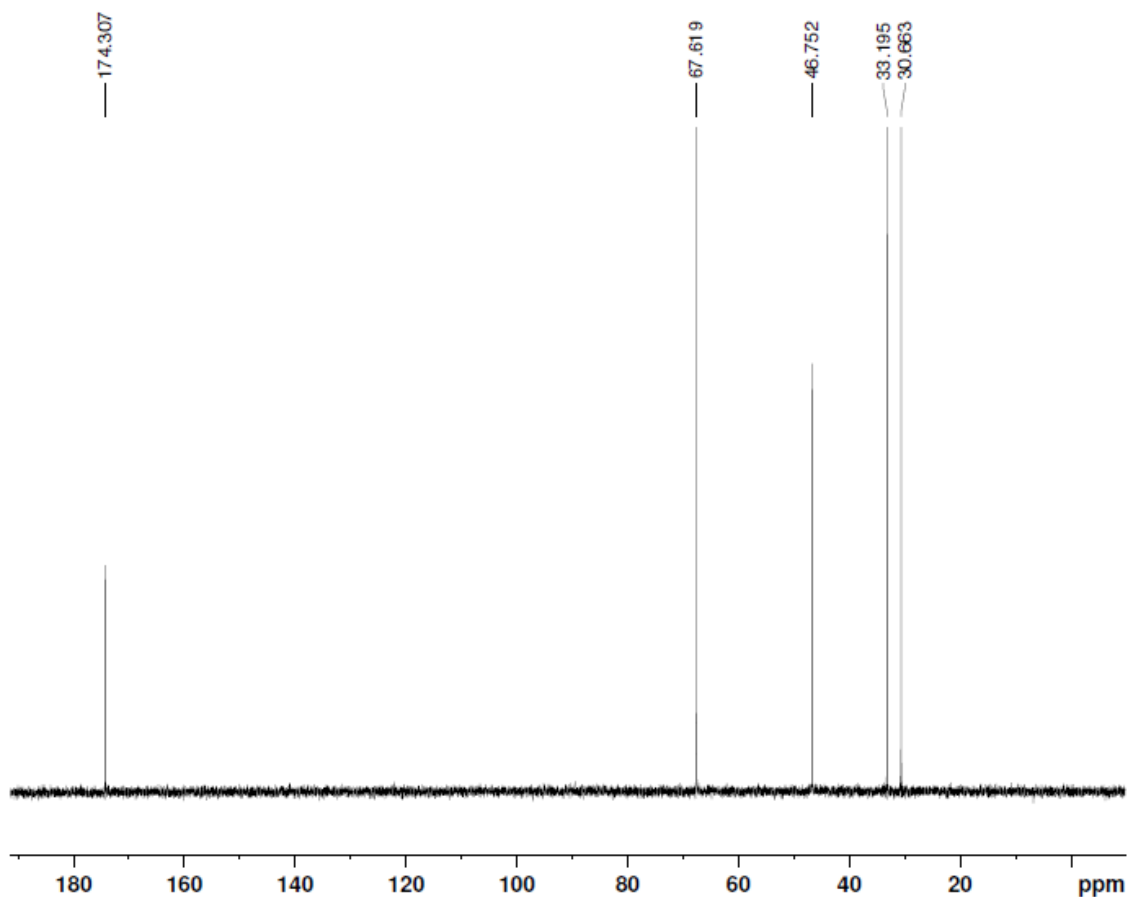


Figura 8.44 - RMN de ^{13}C do ligante penicilamina

Os sinais dos carbonos são visualizados, respectivamente, através dos picos em $\delta_5 = 174,31$ ppm, $\delta_4 = 67,62$ ppm, $\delta_3 = 46,75$ ppm, $\delta_2 = 33,19$ ppm e $\delta_1 = 30,66$ ppm.

Na figura 8.45 são vistas as atribuições dos picos de RMN de ^{13}C em ppm para o ligante Pen.

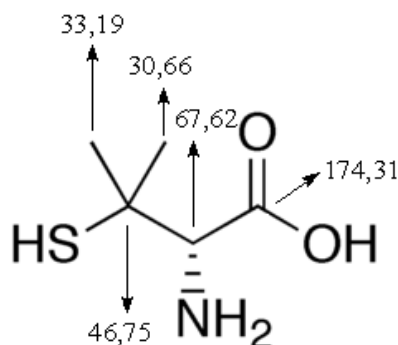


Figura 8.45 – Atribuições dos picos em ppm para o ligante penicilamina

Diferenciaram-se os sinais de cada carbono a partir da análise de densidade eletrônica em torno de cada átomo e da concordância dos sinais com os deslocamentos químicos característicos para os átomos, que podem ser observados na figura 8.5.

Na figura 8.46 expõe-se a estrutura proposta para o complexo AlPen e na figura 8.47 o espectro do complexo.

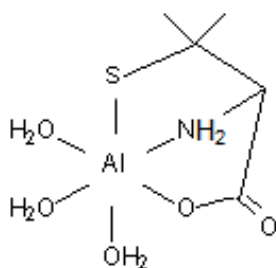


Figura 8.46 – Estrutura proposta para o complexo AlPenicilamina

No espectro da figura 8.47, há 5 picos de carbono de maior intensidade, percebidos através dos deslocamentos químicos experimentais em $\delta_5 = 174,60$ ppm, $\delta_4 = 67,68$ ppm, $\delta_3 = 47,08$ ppm, $\delta_2 = 33,42$ ppm e $\delta_1 = 31,01$ ppm, que são compatíveis com a estrutura proposta na figura 8.46.

Na figura 8.47 são destacados por setas ainda os picos de menor intensidade.

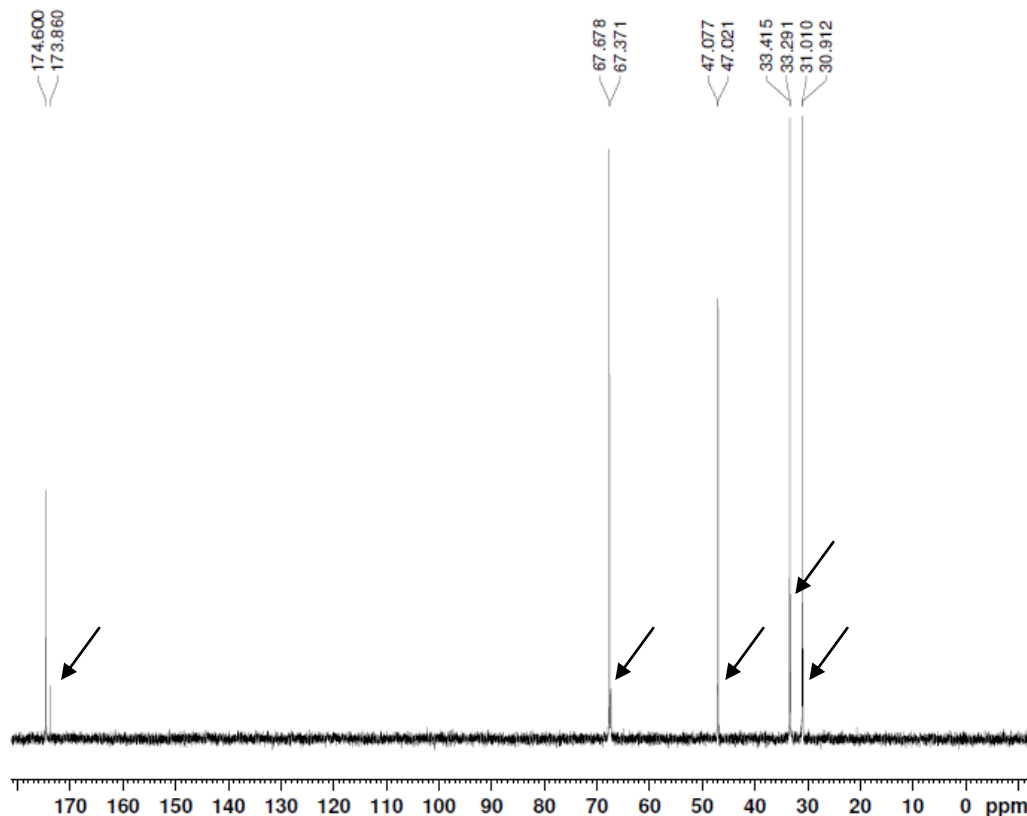


Figura 8.47 - RMN de ^{13}C do sistema alumínio e penicilamina

Na figura 8.48 são observadas as atribuições dos picos para o complexo AlPen.

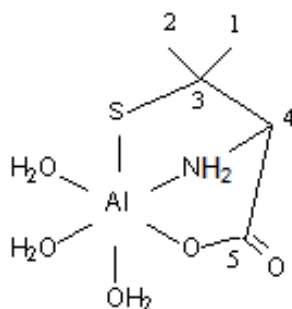


Figura 8.48 – Atribuições dos picos para o complexo AlPenicilamina

Comparando-se o complexo ao ligante, os deslocamentos químicos dos carbonos possuem as seguintes diferenças: no C de $-\text{CO}_2\text{R}$ a $|\Delta\delta_5|$ é 0,29 ppm, no C de $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}-$ a $|\Delta\delta_4|$ é 0,06 ppm, no C de $\text{HS}-\text{C}-$ a $|\Delta\delta_3|$ é 0,33 ppm, no C de $-\text{C}-\text{CH}_3$ a $|\Delta\delta_2|$ é 0,23 ppm e no C de $-\text{C}-\text{CH}_3$ a $|\Delta\delta_1|$ é 0,35 ppm. Indicando que houve a complexação com íon alumínio (III).

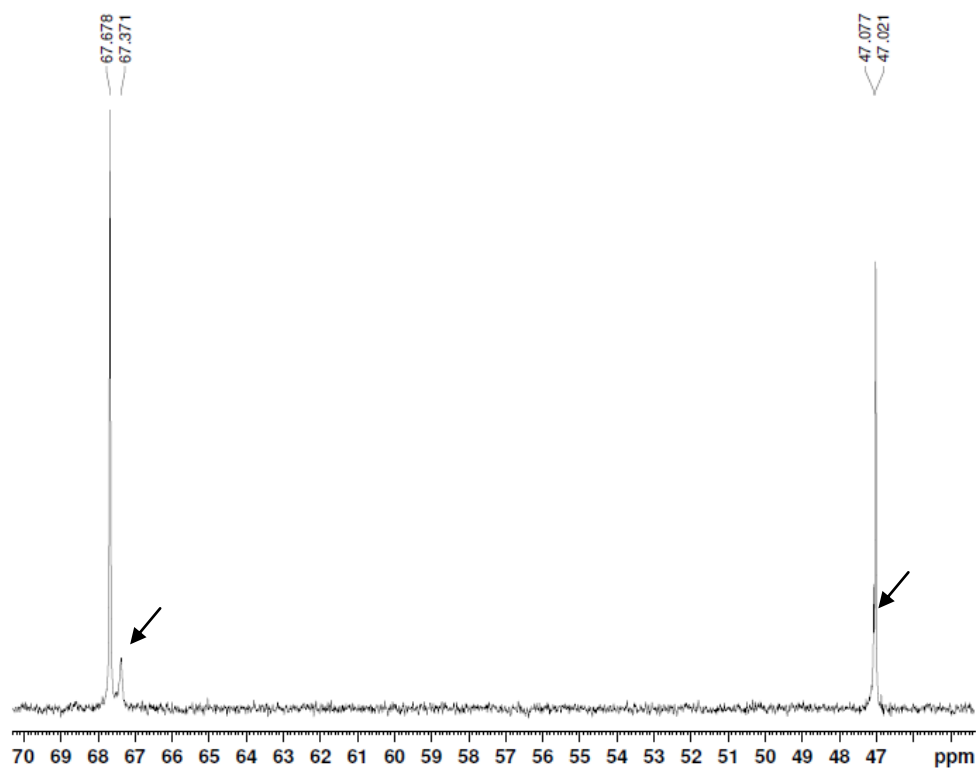


Figura 8.49 - RMN de ^{13}C do sistema alumínio e penicilamina – Zoom da região de 70 a 45 ppm

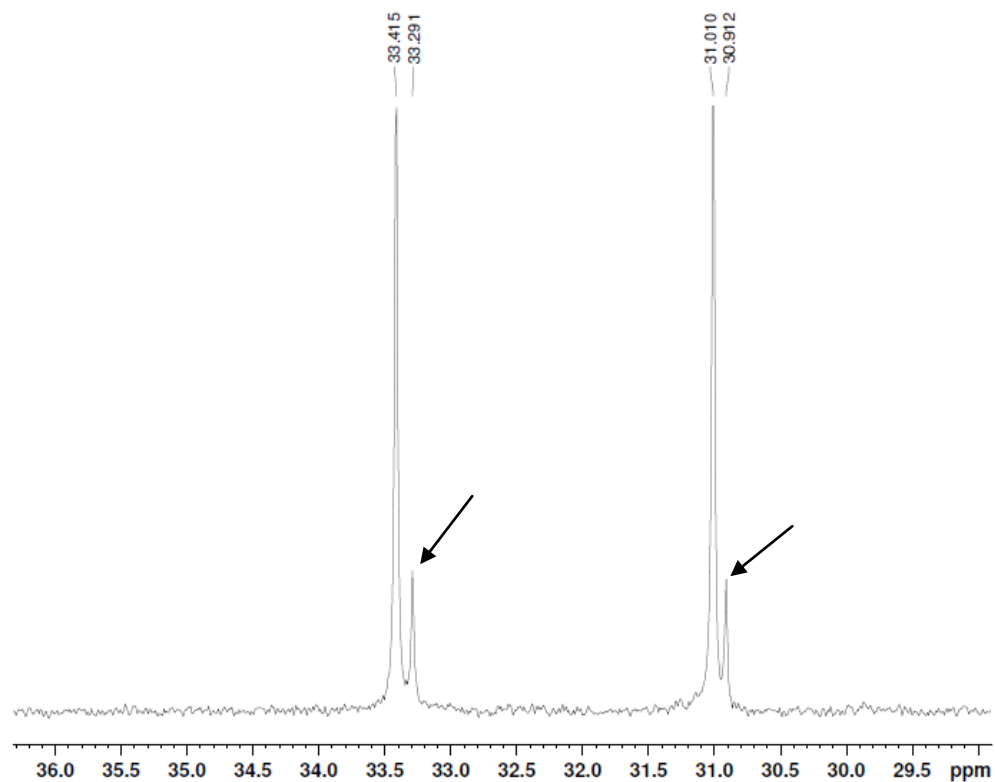


Figura 8.50 - RMN de ^{13}C do sistema alumínio e penicilamina – Zoom da região de 36,5 a 29 ppm

Nas figuras 8.47, 8.49 e 8.50 percebe-se a formação de subprodutos em pequenas quantidades, que podem ser espécies protonadas ou hidrolisadas do complexo.

Na figura 8.51 pode ser visualizado o espectro de RMN de ^{27}Al (Escala em ppm) do sistema alumínio e Pen.

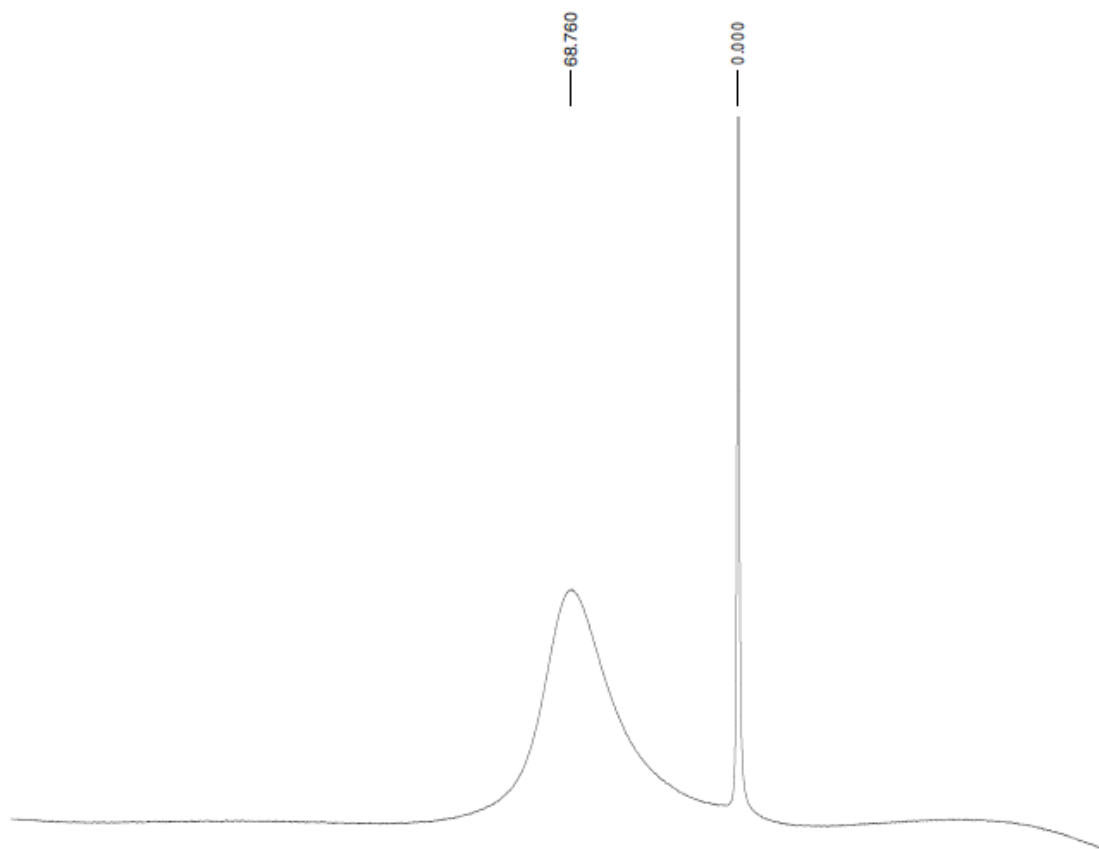


Figura 8.51 - RMN de ^{27}Al do sistema alumínio e penicilamina (Escala em ppm)

No espectro RMN de ^{27}Al do sistema binário alumínio e Pen da figura 8.51 existem dois sinais relativos ao íon alumínio(III). Um pico em 0,00 ppm bastante intenso (estrutura octaédrica) e outro em 68,76 ppm (estrutura tetraédrica).

O pico em 0,00 ppm é alto e estreito, sendo um pouco mais largo na base e, posteriormente, ele torna-se mais fino. Observando-se a distribuição de espécies em função do pH para o sistema Al:Pen presente na figura 6.18 do capítulo 6, percebe-se que em pH menor que 4,0 há a coexistência da espécie ML do complexo (AlPen), do íon alumínio(III) e da espécie hidrolisada do complexo AlPenOH, além de espécies hidrolisadas do metal.

Logo, nota-se que o pico em 0,00 ppm diz respeito as espécies AlPen, AlPenOH e $[\text{Al}(\text{D}_2\text{O})_6]^{3+}$, concordando-se assim com a distribuição de espécies da figura 6.18.

Desta maneira, o pico em 68,76 ppm, que possui uma intensidade inferior refere-se a espécies hidrolisadas poliméricas de Al(III).