

9 Conclusões

Os dados referentes às titulações potenciométricas foram colocados no programa HYPERQUAD-2000, fornecendo as constantes de formação das espécies dos ligantes, que por sua vez foram utilizados para os cálculos das constantes de formação dos complexos binários (1:1) e ternários (1:1:1) e também, das constantes de interação entre os ligantes. No caso dos sistemas envolvendo níquel(II), houve a necessidade de calcular as constantes de hidrólise do níquel(II) em água para posterior uso dessas constantes nos cálculos dos sistemas binários e ternários.

Analisando os complexos binários desprotonados (ML) de ambos os cátions metálicos, percebemos que os sistemas contendo glicina e serina apresentam semelhanças entre as suas curvas de titulação ao longo da faixa de pH – equilíbrios químicos parecidos, o que pode ser visto nos valores das constantes de formação (somente não há coordenação do cátion metálico com a hidroxila da serina).

No início das titulações dos sistemas binários, as curvas referentes aos sistemas contendo ácido guanidoacético (M-Gaa) estavam deslocadas para maiores valores de pH, indicando que grande parte do aminoácido se encontrava bastante protonado, quando comparado com os outros ligantes nos sistemas binários. O complexo binário protonado MGaaH_2 presente nos sistemas de cobalto(II) e de níquel(II), apresentou alta concentração no início da titulação potenciométrica e as suas espécies (CoGaaH_2 e NiGaaH_2) apresentaram praticamente os mesmos valores das constantes de formação, sendo estes os mais altos de todos os complexos binários ($\log \beta \sim 22$).

Percebeu-se que os complexos de níquel(II) apresentaram maiores valores das constantes de formação, se comparados aos complexos de cobalto(II) – maior interação dos ligantes em se coordenarem pelo níquel(II), o que está de acordo com a série de Irving-Williams.

Analisando as distribuições de espécies dos sistemas binários de ambos os cátions metálicos, pode-se perceber que em meio ácido (pH 5), os sistemas contendo ácido guanidoacético apresentaram as maiores concentrações com relação à espécie protonada MGaaH_2 (~ 95%), seguida da espécie hexahidratada $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ para os sistemas; Co-Gly, Co-Ser e Ni-Gly.

O sistema Ni-Asp, já apresenta espécie hidrolisada (NiAsp(OH)) em meio ácido, como pode ser previamente prevista pela alta constante de formação desta espécie ($\log \beta \sim 4,71$).

Em pH biológico, percebemos que nos sistemas contendo glicina e serina, há presença da espécie desprotonada ML, que surge nos complexos de cobalto(II), e que atinge elevado teor (60%) nos complexos de níquel(II). Nos sistemas binários envolvendo ácido guanidoacético, em pH biológico, há elevado teor da espécie protonada MGaaH₂. Com relação ao sistema Ni-Asp, encontra-se praticamente a espécie hidrolisada de NiAsp(OH)₂ em pH biológico. Em pH 8, há formação e presença de espécies hidrolisadas dos tipos ML(OH) e M₂L₂(OH)₂, em todos os sistemas binários. Em meio mais básico surgem outras espécies hidrolisadas dos tipos ML(OH)₃ e ML(OH)₄, que passam a predominar em pH > 11.

O sistema Co-Ser-Gaa, apresentou uma curva um pouco mais baixa que o sistema Co-Gly-Gaa, indicando assim uma interação um pouco maior na formação das espécies para o sistema contendo serina. Percebe-se também que para ambos os sistemas ternários (Co-Gly-Gaa e Co-Ser-Gaa), inicialmente ocorre interação entre o cobalto(II) com a glicina e o cobalto(II) com a serina. Posteriormente, o ácido guanidoacético interage com os sistemas binários formados, formando seus respectivos sistemas ternários.

Para o sistema Co-Gly-Ser, primeiramente é formado o sistema binário Co-Ser e em seguida é formado o sistema ternário.

Analisando os sistemas ternários de níquel(II), percebe-se que as curvas de titulação dos sistemas Ni-Gly-Gaa e Ni-Ser-Gaa, apresentaram semelhanças entre suas curvas de titulação até pH 8,7. Tanto para o sistema Ni-Gly-Ser quanto para o sistema Ni-Ser-Gaa, percebemos que inicialmente ocorre interação entre o níquel(II) e a serina. Posteriormente os sistemas ternários são formados com a entrada do outro aminoácido. Por último, para o sistema Ni-Gly-Gaa, inicialmente se forma o sistema binário Ni-Gly para posterior formação do sistema ternário.

Comparando os valores das constantes de formação das espécies ternárias desprotonadas nos grupos entre parênteses (CoGlySer, CoGlyAsp e CoGlyGaa) e (NiGlySer e NiGlyGaa), percebemos uma aproximação entre os valores. Isso significa que para esses sistemas, a serina, não utiliza o grupo hidroxila na geometria de coordenação, o ácido aspártico utiliza dois grupos (carboxilato e amino), e o ácido guanidoacético não utiliza o grupo guanidino. Confirmando os estudos equivalentes feitos nos sistemas binários.

Analisando as distribuições de espécies dos sistemas ternários de ambos os cátions metálicos, verificou-se que em pH biológico, os sistemas M-Gly-Gaa e M-Ser-Gaa apresentam as espécies ternárias protonadas; MGlyGaaH e MSerGaaH – para os sistemas contendo níquel(II), a concentração dessas espécies são maiores que as mesmas contendo cobalto(II).

No sistema Ni-Gly-Ser a espécie NiGlySer está em maior quantidade em pH em torno de 7; no sistema Ni-Gly-Asp, as espécies ternárias formam-se em menor quantidade em valores de pH mais baixos e em pH biológico, as espécies binárias de NiAsp hidrolisadas é que predominam.

Com relação aos sistemas ternários envolvendo cobalto(II), percebemos que há predominância da espécie hexahidratada $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ em pH biológico.

Em pH ~ 9 , já encontramos espécies hidrolisadas (binárias e ou ternárias) em todos os sistemas ternários. Em meio mais básico, as espécies ternárias desaparecem, dando origem as espécies binárias hidrolisadas dos tipos $\text{ML}(\text{OH})_3$ e $\text{ML}(\text{OH})_4$ que passam a ter maiores estabilidades.

Entre as espécies desprotonadas, verificou-se uma ordem decrescente de interação intramolecular: $\text{NiSerGaa} > \text{CoSerGaa} > \text{CoGlySer} > \text{CoGlyGaa} > \text{NiGlySer} \sim \text{CoGlyAsp}$, indicando que as espécies contendo ácido guanidoacético apresentaram as maiores interações intramoleculares.

Foram obtidos os espectros de UV-Vis em toda a faixa de pH estudada. Estes apresentaram duas bandas bem distintas: uma bastante intensa na região do UV em 302 nm (transferência de carga) e outra menos intensa na região do visível (bandas d-d).

Para os complexos de Ni(II) as bandas d-d situam-se na faixa de 890-600 nm e para os complexos de Co(II), as bandas d-d estão na faixa de 560-420 nm. As bandas em 640 nm que apareciam em valores de pH mais altos nos sistemas binários, praticamente desaparecem nos sistemas ternários. Comparando-se os dados encontrados nos espectros com os valores de comprimento de onda tabelados referentes aos complexos octaédricos, assim como comparando suas respectivas absorvidades molares, verifica-se que o cobalto(II) e o níquel(II) formam complexos octaédricos não regulares em solução aquosa. A comparação dos espectros de UV-Vis em diferentes valores de pH com os gráficos de distribuição de espécies permitiu relacionar as bandas d-d com as respectivas espécies.