



Pedro Antônio Luz Puppín

**Estudo de complexos ternários de Co(II) e Ni(II) com os
aminoácidos glicina, serina, ácido aspártico e ácido
guanidoacético, em solução**

Dissertação de Mestrado

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Química do Departamento de Química da PUC-
Rio como parte dos requisitos parciais para
obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Judith Felcman

Rio de Janeiro, julho de 2006

Pedro Antônio Luz Puppín

**Estudo de complexos ternários de Co(II) e Ni(II) com os
aminoácidos glicina, serina, ácido aspártico e ácido
guanidoacético, em solução**

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-
Graduação em Química da PUC-Rio. Aprovada pela
Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof^a. Judith Felcman

Orientadora

Departamento de Química – PUC-Rio

Prof^a. Letícia Regina de Souza Teixeira

Departamento de Química – PUC-Rio

Prof. Cláudio Alberto Téllez Soto

Instituto de Química – UFF

Prof^a. Jacqueline Alves da Silva

Universidade Iguazu - UNIG

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial do Centro

Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 31 de julho de 2006

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Pedro Antônio Luz Puppín

Graduou-se em Química Industrial na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, em 2004. Ingressou no Mestrado em Química Inorgânica na PUC-Rio em 2004.

Ficha Catalográfica

Puppín, Pedro Antônio Luz

Estudo de complexos ternários de cobalto(II) e de níquel(II) com os aminoácidos glicina, serina, ácido aspártico e ácido guanidoacético, em solução / Pedro Antônio Luz Puppín ; orientador: Judith Felcman. – Rio de Janeiro : PUC, Departamento de Química, 2006.

104 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química.

CDD: 540

Aos meus pais, por estarem sempre
ao meu lado, e a minha esposa Anne pelo
carinho e incentivo dados na realização deste
trabalho.

Agradecimentos

À professora Dr^a. Orientadora Judith Felcman pelo apoio e incentivo dados nas aulas de Química Inorgânica, aos projetos de Iniciação Científica e na realização deste trabalho em Bioinorgânica.

Agradeço especialmente ao CNPq pela bolsa e ao departamento de química da PUC-Rio pela oportunidade de realizar o curso de pós-graduação.

À Dr^a. Cristiane Portela pelo inestimável auxílio em trabalhar com os programas de cálculo das constantes.

À Dr^a. Grisset e ao professor Dr. Otávio Versiane Cabral, por toda ajuda no laboratório.

Aos alunos de laboratório; José Arthur, Bárbara, Luciana e Mônica agradeço pela convivência harmoniosa.

Aos técnicos Marcelo, José Jorge e Valdeto que sempre me ajudaram.

As alunas de estágio de Iniciação Científica Marta e Deborah pelo convívio e pela colaboração em todo processo de finalização deste trabalho.

À professora Dr^a. Ana Lucia Ramalho Mercê (UFPR) pela colaboração nos estudos de EPR.

A minha mãe Mônica Maria Luz Puppín e ao meu pai Orlando Puppín, pelo apoio moral e grande incentivo na realização deste trabalho.

A minha esposa Anne, pela paciência, amor e dedicação para comigo.

A minha irmã Mariana e aos demais familiares.

Em especial a Deus, por dar significado a minha vida e por estar sempre ao meu lado.

Resumo

PUPPIN, Pedro Antônio Luz; FELCMAN, Judith. **Estudo de complexos ternários de Co(II) e de Ni(II) com os aminoácidos glicina, serina, ácido aspártico e ácido guanidoacético, em solução.** PUC-Rio, 2006. 104p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Foram estudados os sistemas binários e ternários de cobalto(II) e de níquel(II) com os aminoácidos glicina, serina, ácido aspártico e ácido guanidoacético. Os aminoácidos glicina – Gly, serina – Ser, ácido aspártico – Asp e ácido guanidoacético – Gaa estão envolvidos em muitos processos bioquímicos. Esses aminoácidos fazem parte de muitas proteínas que, por sua vez, são bons agentes complexantes. O estudo das interações metal-aminoácido tem grande interesse, visto que estas representam modelos simplificados para a análise das mudanças provocadas nas propriedades das proteínas, quando estas se ligam aos íons metálicos. Neste estudo foram determinadas as constantes de formação e de interação das espécies pertencentes aos sistemas binários e ternários de cobalto(II) e de níquel(II), e também foram realizados estudos espectrofotométricos de UV-Vis de todos os sistemas estudados. 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 propostas. Analisando as constantes de formação dos complexos ternários ML_1L_2 , constatou-se que os complexos de Ni(II) apresentam valores mais altos que os respectivos de Co(II), o que está de acordo com a série de Irving-Williams. Comparando-se os espectros de UV-Vis com os da literatura, pode-se concluir que as bandas encontradas, assim como os seus respectivos posicionamentos e absorvidades molares referem-se a complexos octaédricos não regulares. Verificou-se que as maiores interações intramoleculares dos ligantes nos complexos estudados, ocorreram com

as espécies contendo Gaa. A partir dos gráficos de distribuição de espécies em função do pH, pode-se verificar que, em pH biológico, para os três sistemas de Co(II), predominam as espécies ternárias protonadas. Para os sistemas de Ni(II), não é possível generalizar. No sistema Ni-Gly-Ser a espécie NiGlySer está em maior quantidade em pH em torno de 7; no sistema Ni-Asp-Gly, as espécies ternárias formam-se em menor quantidade em valores de pH mais baixos e em pH biológico, as espécies binárias de NiAsp hidrolizadas é que predominam; no sistema Ni-Ser-Gaa, as espécies ternárias protonadas é que estão em maior concentração. Em pH ~ 9 , já encontramos espécies hidrolizadas (binárias e/ou ternárias) em todos os sistemas ternários. Em meio mais básico, as espécies ternárias fragmentam-se, gerando espécies binárias hidrolizadas dos tipos $ML(OH)_3$ e $ML(OH)_4$ que passam a ter maiores estabilidades.

Palavras-chave

Complexos binários; complexos ternários; cobalto(II); níquel(II); aminoácidos; constantes de estabilidade.

Abstract

PUPPIN, Pedro Antônio Luz; FELCMAN, Judith. **Study of ternary complexes of Co(II) and Ni(II) with the amino acids glycine, serine, aspartic acid and guanidinoacetic acid, in solution.** PUC-Rio, 2006. 104p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The binary and ternary systems of cobalt(II) and nickel(II) with the amino acids glycine, serine, aspartic acid and guanidinoacetic acid were studied. The amino acids glycine – Gly, serine – Ser, aspartic acid – Asp and guanidinoacetic acid – Gaa are all involved in several biochemical processes. These amino acids are constituents of many proteins, which are in turn, good complexing agents. The study of metal-amino acid interactions are of great interest, as they represent simplified models for the analysis of the changes caused in the proteins' properties, when these bond to metal ions. It was determined, in this work, the formation and interaction constants of species belonging to the binary and ternary systems of cobalt(II) and nickel(II). UV-Vis spectrophotometric analysis were also made for each of the systems studied. The comparison of the UV-Vis spectra in different pHs with the species' distribution graphs indicated a relationship between the d-d bands and the respective proposed specie. When analyzing the formation constants of the ternary complexes ML_1L_2 , the Ni(II) complexes showed higher values than those of respective Co(II) complexes, a pattern which is in accordance with the Irving-Williams series. In conclusion to the comparison of the UV-Vis spectra with those in literature, we have that the bands found, as well as their respective position and molar absorptivities, refer themselves to non-regular octahedral complexes. It was verified that the greatest intramolecular interactions between the ligands in the complexes studied were those of the species containing Gaa. From the graphs of species distribution in terms of pH,

we were able to verify that in biological pH, for all three systems of Co(II), protonated ternary species were predominant. No generalizations were visible for the Ni(II) systems. In the Ni-Gly-Ser system, the specie NiGlySer is present in greater amounts in pH close to 7; in the Ni-Asp-Gly system, the ternary species are formed in lower quantities in lower pH values and in higher and biological pH values, binary species of hydrolyzed NiAsp are predominant; in Ni-Ser-Gaa systems, protonated ternary species are in higher concentration. In pH ~ 9, hydrolyzed (binary and/or ternary) species were found in all ternary systems. In more basic medium, the ternary species were fragmented, therefore generating $ML(OH)_3$ and $ML(OH)_4$ hydrolyzed binary species, which have in turn greater stability.

Keywords

Binary complexes; ternary complexes; cobalt(II); nickel(II); amino acids; stability constants.

Sumário

1 Introdução	17
1.1. Objetivos do presente estudo	19
2 Natureza dos ligantes	20
2.1. Glicina (Gly)	22
2.2. Serina (Ser)	23
2.3. Ácido Aspártico (Asp)	24
2.4. Ácido Guanidoacético (Gaa)	25
3 Natureza dos metais e dos seus respectivos cátions	26
3.1. Aspectos químicos e bioquímicos do cobalto	27
3.2. Aspectos químicos e bioquímicos do níquel	30
4 Determinação das constantes de formação e de interação	32
4.1. Programas utilizados para os cálculos das constantes e da distribuição de espécies	34
5 Experimental	35
5.1. Reagentes utilizados	35
5.2. Aparelhagens utilizadas	35
5.3. Metodologia	36
5.3.1. Titulação Potenciométrica	36
5.3.2. Espectrofotometria de UV-Vis	37
6 Resultados e discussão do estudo potenciométrico	39
6.1. Estudo das titulações potenciométricas dos ligantes puros	39
6.2. Estudo dos sistemas binários de Co(II) e de Ni(II)	43
6.2.1. Constantes de formação dos sistemas binários de Co(II)	43
6.2.2. Estudo da distribuição de espécies dos complexos de Co(II)	46
6.2.3. Validação das curvas de titulação dos sistemas binários de Co(II)	47

6.3. Determinação das constantes de hidrólise do Ni(II)	48
6.3.1. Constantes de formação dos sistemas binários de Ni(II)	49
6.3.2. Estudo da distribuição de espécies dos complexos de Ni(II)	52
6.3.3. Validação das curvas de titulação dos sistemas binários de Ni(II)	53
6.4. Estudo dos sistemas ternários de Co(II) e de Ni(II)	54
6.4.1. Constantes de formação dos sistemas ternários de Co(II)	54
6.4.2. Estudo da distribuição de espécies dos sistemas ternários de Co(II)	57
6.4.3. Validação das curvas de titulação dos sistemas ternários de Co(II)	58
6.4.4. Constantes de formação dos sistemas ternários de Ni(II)	59
6.4.5. Estudo da distribuição de espécies dos sistemas ternários de Ni(II)	62
6.4.6. Validação das curvas de titulação dos sistemas ternários de Ni(II)	63
7 Estudo da interação intramolecular nos sistemas ternários de Co(II) e de Ni(II)	64
8 Estudo espectrofotométrico dos sistemas de Co(II) e de Ni(II)	68
8.1. Estudo espectrofotométrico dos sistemas binários de Co(II)	68
8.2. Estudo espectrofotométrico dos sistemas binários de Ni(II)	73
8.3. Estudo espectrofotométrico dos sistemas ternários de Co(II)	80
8.4. Estudo espectrofotométrico dos sistemas ternários de Ni(II)	86
9 Conclusões	92
10 Referências Bibliográficas	95
11 Anexos	99
11.1. Dados potenciométricos	99

Lista de figuras

Figura 1	Curvas de titulação potenciométrica dos ligantes (aminoácidos).	40
Figura 2	Curvas de distribuição de espécies em função do pH para os ligantes estudados: Glicina (figura a), Serina (figura b), ácido Aspártico (figura c) e ácido Guanidoacético (figura d).	41
Figura 3	Curvas de titulação experimental e teórica para os aminoácidos (Gly, Ser, Asp e Gaa).	42
Figura 4	Curva de titulação potenciométrica do sistema binário Co(II)-Gly.	44
Figura 5	Curva de titulação potenciométrica do sistema binário Co(II)-Ser.	44
Figura 6	Curva de titulação potenciométrica do sistema binário Co(II)-Asp.	44
Figura 7	Curva de titulação potenciométrica do sistema binário Co(II)-Gaa.	45
Figura 8	Distribuição de espécies referentes aos sistemas binários de cobalto(II).	46
Figura 9	Curvas de titulação experimental e teórica para os sistemas binários de cobalto(II).	47
Figura 10	Curva de titulação potenciométrica do nitrato de níquel(II) em 25°C e $I=0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (KNO_3).	48
Figura 11	Curvas de titulação potenciométrica teórica e experimental para o níquel(II) em solução.	49
Figura 12	Curva de titulação potenciométrica do sistema binário Ni(II)-Gly.	50
Figura 13	Curva de titulação potenciométrica do sistema binário Ni(II)-Ser.	50
Figura 14	Curva de titulação potenciométrica do sistema binário Ni(II)-Asp.	50
Figura 15	Curva de titulação potenciométrica do sistema binário Ni(II)-Gaa.	51
Figura 16	Distribuição de espécies referentes aos sistemas binários de níquel(II).	52
Figura 17	Curvas de titulação experimental e teórica para os sistemas binários de níquel(II).	53
Figura 18	Curvas de titulação dos sistemas binários e do sistema ternário Co-Gly-Ser.	55
Figura 19	Curvas de titulação dos sistemas binários e do sistema ternário Co-Gly-Gaa.	55
Figura 20	Curvas de titulação dos sistemas binários e do sistema ternário Co-Ser-	

Gaa.	55
Figura 21 Curvas de titulação dos sistemas binários e do sistema ternário Co-Gly-Asp.	56
Figura 22 Distribuição de espécies referentes aos sistemas ternários de cobalto(II).	57
Figura 23 Curvas de titulação experimental e teórica para os sistemas ternários de cobalto(II).	58
Figura 24 Curvas de titulação dos sistemas binários e do sistema ternário Ni-Gly-Ser.	59
Figura 25 Curvas de titulação dos sistemas binários e do sistema ternário Ni-Gly-Asp.	60
Figura 26 Curvas de titulação dos sistemas binários e do sistema ternário Ni-Gly-Gaa.	60
Figura 27 Curvas de titulação dos sistemas binários e do sistema ternário Ni-Ser-Gaa.	60
Figura 28 Distribuição de espécies referentes aos sistemas ternários de níquel(II).	62
Figura 29 Curvas de titulação experimental e teórica para os sistemas ternários de níquel(II).	63
Figura 30 Espectro das bandas de transferência de carga do Co-Gly.	69
Figura 31 Estudo dos espectros de UV-Vis para o sistema Co-Gly.	70
Figura 32 Espectro das bandas de transferência de carga do Co-Ser.	71
Figura 33 Estudo dos espectros de UV-Vis para o sistema Co-Ser.	71
Figura 34 Espectro das bandas de transferência de carga do Co-Gaa.	72
Figura 35 Estudo dos espectros de UV-Vis para o sistema Co-Gaa.	72
Figura 36 Espectro das bandas de transferência de carga do Ni-Gly.	74
Figura 37 Estudo dos espectros de UV-Vis para o sistema Ni-Gly.	75
Figura 38 Espectro das bandas de transferência de carga do Ni-Ser.	76
Figura 39 Estudo dos espectros de UV-Vis para o sistema Ni-Ser.	76
Figura 40 Espectro das bandas de transferência de carga do Ni-Asp.	77
Figura 41 Estudo dos espectros de UV-Vis para o sistema Ni-Asp.	77
Figura 42 Espectro das bandas de transferência de carga do Ni-Gaa.	78
Figura 43 Estudo dos espectros de UV-Vis para o sistema Ni-Gaa.	78

Figura 44 Espectro das bandas de transferência de carga do Co-Gly-Ser.	81
Figura 45 Estudo dos espectros de UV-Vis para o sistema Co-Gly-Ser.	81
Figura 46 Espectro das bandas de transferência de carga do Co-Gly-Asp.	82
Figura 47 Estudo dos espectros de UV-Vis para o sistema Co-Gly-Asp.	82
Figura 48 Espectro das bandas de transferência de carga do Co-Gly-Gaa.	83
Figura 49 Estudo dos espectros de UV-Vis para o sistema Co-Gly-Gaa.	83
Figura 50 Espectro das bandas de transferência de carga do Co-Ser-Gaa.	84
Figura 51 Estudo dos espectros de UV-Vis para o sistema Co-Ser-Gaa.	84
Figura 52 Espectro das bandas de transferência de carga do Ni-Gly-Ser.	87
Figura 53 Estudo dos espectros de UV-Vis para o sistema Ni-Gly-Ser.	87
Figura 54 Espectro das bandas de transferência de carga do Ni-Gly-Asp.	88
Figura 55 Estudo dos espectros de UV-Vis para o sistema Ni-Gly-Asp.	88
Figura 56 Espectro das bandas de transferência de carga do Ni-Gly-Gaa.	89
Figura 57 Estudo dos espectros de UV-Vis para o sistema Ni-Gly-Gaa.	89
Figura 58 Espectro das bandas de transferência de carga do Ni-Ser-Gaa.	90
Figura 59 Estudo dos espectros de UV-Vis para o sistema Ni-Ser-Gaa.	90

Lista de tabelas

Tabela 1 Soluções a serem preparadas e tituladas.	36
Tabela 2 Constantes estequiométricas de dissociação (pK) dos aminoácidos glicina, serina e ácidos aspártico e guanidoacético.	39
Tabela 3 Constantes de formação ($\log \beta$) dos complexos binários de Co(II). Os valores com as referências são aqueles encontrados na literatura.	43
Tabela 4 Constantes de formação ($\log \beta$) dos complexos binários de Ni(II). Os valores com as referências são aqueles encontrados na literatura.	49
Tabela 5 Constantes de formação ($\log \beta$) das espécies ternárias dos sistemas de Co(II).	54
Tabela 6 Constantes de formação ($\log \beta$) das espécies ternárias dos sistemas de Ni(II).	59
Tabela 7 Cálculo das interações intramoleculares das espécies formadas nos sistemas ternários.	64
Tabela 8. Equilíbrios químicos e logaritmos das constantes de formação global ($\log \beta$) dos sistemas binários (1:1) e ternários (1:1:1) de cobalto(II).	65
Tabela 9. Equilíbrios químicos e logaritmos das constantes de formação global ($\log \beta$) dos sistemas binários (1:1) e ternários (1:1:1) de níquel(II).	66
Tabela 10. Logaritmos das constantes de equilíbrio ($\Delta \log \beta$ e $\log K_e^H$) dos complexos ternários com interações intramoleculares.	67
Tabela 11 Comprimento de onda máximo e absorvância máxima em diferentes valores de pH, para os sistemas binários de Co(II).	68
Tabela 12 Análise entre os λ_{\max} e as absorvidades molares dos complexos binários de Co(II).	69
Tabela 13 Comprimento de onda máximo e absorvância máxima em diferentes valores de pH, para os sistemas binários de Ni(II).	73
Tabela 14 Análise entre os λ_{\max} e as absorvidades molares dos complexos binários de Ni(II).	74
Tabela 15 Comprimento de onda máximo e absorvância máxima em diferentes valores de pH, para os sistemas ternários de Co(II).	80
Tabela 16 Comprimento de onda máximo e absorvância máxima em diferentes	

valores de pH, para os sistemas ternários de Ni(II).	86
Tabela 17 Titulação potenciométrica dos ligantes puros (Gly, Ser, Asp e Gaa).	99
Tabela 18 Titulação potenciométrica dos sistemas binários de Co(II).	100
Tabela 19 Titulação potenciométrica dos sistemas ternários de Co(II).	101
Tabela 20 Titulação potenciométrica do nitrato de níquel(II).	102
Tabela 21 Titulação potenciométrica dos sistemas binários de Ni(II).	103
Tabela 22 Titulação potenciométrica dos sistemas ternários de Ni(II).	104