

7

Estudo da interação intramolecular nos sistemas ternários de Co(II) e de Ni(II)

Os locais de interação das espécies referentes aos sistemas ternários contendo os aminoácidos estudados, são os grupamentos carboxilato, amino, guanidino e hidroxila que não se ligam ao metal. Para comparar a tendência de formação de complexos com interações intramoleculares, as constantes de equilíbrio ($\Delta \log \beta$ e $\log K_e^H$) foram calculadas e estão na tabela 7. Os valores das constantes de formação das espécies dos sistemas ternários são comparados com os valores das suas respectivas espécies provenientes dos sistemas binários. Pode-se prever assim, se ocorre ou não interação intramolecular dos constituintes que compõe uma dada espécie mista.

Tabela 7 Cálculo das interações intramoleculares das espécies formadas nos sistemas ternários.

Equilíbrio químico	Constante de equilíbrio
$ML_1 + ML_2 \leftrightarrow ML_1L_2$	$\Delta \log \beta (ML_1L_2) = \log \beta (ML_1L_2) - [\log \beta (ML_1) + \log \beta (ML_2)]^*$
$ML_1L_2 + H^+ \leftrightarrow ML_1L_2H$	$\log K_e^H (ML_1L_2H) = \log \beta (ML_1L_2H) - \log \beta (ML_1L_2)^*$

* Fórmulas extraídas da literatura; [48], [49], [50], [51] e [52].

Os logaritmos das constantes de formação global das espécies referentes aos sistemas binários e ternários de cobalto(II) e de níquel(II), e os seus respectivos equilíbrios químicos, estão contidos nas tabelas 8 e 9. Nessas tabelas foram excluídas as cargas referentes aos ligantes, e estão incluídos alguns valores das constantes de formação extraídas da literatura.

Tabela 8. Equilíbrios químicos e logaritmos das constantes de formação global (log β) dos sistemas binários (1:1) e ternários (1:1:1) de cobalto(II).

Espécies	Equilíbrio	log β
CoGly	$\text{Co}^{2+} + \text{Gly} \leftrightarrow \text{CoGly}$	$4,59 \pm 0,01 / 4,60$ [42]
CoGlyH	$\text{Co}^{2+} + \text{H}^+ + \text{Gly} \leftrightarrow \text{CoGlyH}$	$11,80 \pm 0,07$
CoGly(OH)	$\text{Co}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{Gly} \leftrightarrow \text{CoGly(OH)} + \text{H}^+$	$-4,18 \pm 0,01$
CoGly(OH) ₂	$\text{Co}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Gly} \leftrightarrow \text{CoGly(OH)}_2 + 2\text{H}^+$	$-15,05 \pm 0,02$
CoSer	$\text{Co}^{2+} + \text{Ser} \leftrightarrow \text{CoSer}$	$4,79 \pm 0,01 / 4,58$ [43]
CoSerH	$\text{Co}^{2+} + \text{H}^+ + \text{Ser} \leftrightarrow \text{CoSerH}$	$10,97 \pm 0,06$
CoSer(OH)	$\text{Co}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{Ser} \leftrightarrow \text{CoSer(OH)} + \text{H}^+$	$-4,71 \pm 0,02$
CoSer(OH) ₂	$\text{Co}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Ser} \leftrightarrow \text{CoSer(OH)}_2 + 2\text{H}^+$	$-14,01 \pm 0,01$
CoAsp	$\text{Co}^{2+} + \text{Asp} \leftrightarrow \text{CoAsp}$	$6,04$ [44]
CoGaa	$\text{Co}^{2+} + \text{Gaa} \leftrightarrow \text{CoGaa}$	$5,53 \pm 0,04 / 5,59$ [44]
CoGaaH	$\text{Co}^{2+} + \text{H}^+ + \text{Gly} \leftrightarrow \text{CoGaaH}$	$13,12 \pm 0,04$
CoGaaH ₂	$\text{Co}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{Gly} \leftrightarrow \text{CoGaaH}_2$	$20,62 \pm 0,03$
CoGaa(OH)	$\text{Co}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{Gaa} \leftrightarrow \text{CoGaa(OH)} + \text{H}^+$	$-1,66 \pm 0,01$
CoGaa(OH) ₂	$\text{Co}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Gaa} \leftrightarrow \text{CoGaa(OH)}_2 + 2\text{H}^+$	$-15,04 \pm 0,02$
CoGlySer	$\text{Co}^{2+} + \text{Gly} + \text{Ser} \leftrightarrow \text{CoGlySer}$	$10,19 \pm 0,01$
CoGlySerH	$\text{Co}^{2+} + \text{H}^+ + \text{Gly} + \text{Ser} \leftrightarrow \text{CoGlySerH}$	$18,04 \pm 0,01$
CoGlySerH ₂	$\text{Co}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{Gly} + \text{Ser} \leftrightarrow \text{CoGlySerH}_2$	$24,64 \pm 0,02$
CoGlySer(OH)	$\text{Co}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{Gly} + \text{Ser} \leftrightarrow \text{CoGlySer(OH)} + \text{H}^+$	$0,62 \pm 0,02$
CoGlySer(OH) ₂	$\text{Co}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Gly} + \text{Ser} \leftrightarrow \text{CoGlySer(OH)}_2 + 2\text{H}^+$	$-9,21 \pm 0,01$
CoGlyAsp	$\text{Co}^{2+} + \text{Gly} + \text{Asp} \leftrightarrow \text{CoGlyAsp}$	$10,72 \pm 0,01$
CoGlyAspH	$\text{Co}^{2+} + \text{H}^+ + \text{Gly} + \text{Asp} \leftrightarrow \text{CoGlyAspH}$	$18,39 \pm 0,01$
CoGlyAspH ₂	$\text{Co}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{Gly} + \text{Asp} \leftrightarrow \text{CoGlyAspH}_2$	$23,67 \pm 0,09$
CoGlyAsp(OH)	$\text{Co}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{Gly} + \text{Asp} \leftrightarrow \text{CoGlyAsp(OH)} + \text{H}^+$	$-0,10 \pm 0,07$
CoGlyAsp(OH) ₂	$\text{Co}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Gly} + \text{Asp} \leftrightarrow \text{CoGlyAsp(OH)}_2 + 2\text{H}^+$	$-9,34 \pm 0,04$
CoGlyGaa	$\text{Co}^{2+} + \text{Gly} + \text{Gaa} \leftrightarrow \text{CoGlyGaa}$	$10,66 \pm 0,05$
CoGlyGaaH	$\text{Co}^{2+} + \text{H}^+ + \text{Gly} + \text{Gaa} \leftrightarrow \text{CoGlyGaaH}$	$20,31 \pm 0,01$
CoGlyGaaH ₂	$\text{Co}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{Gly} + \text{Gaa} \leftrightarrow \text{CoGlyGaaH}_2$	$26,04 \pm 0,07$
CoGlyGaa(OH)	$\text{Co}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{Gly} + \text{Gaa} \leftrightarrow \text{CoGlyGaa(OH)} + \text{H}^+$	$1,91 \pm 0,02$
CoGlyGaa(OH) ₂	$\text{Co}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Gly} + \text{Gaa} \leftrightarrow \text{CoGlyGaa(OH)}_2 + 2\text{H}^+$	$-8,86 \pm 0,03$
CoSerGaa	$\text{Co}^{2+} + \text{Ser} + \text{Gaa} \leftrightarrow \text{CoSerGaa}$	$12,53 \pm 0,02$
CoSerGaaH	$\text{Co}^{2+} + \text{H}^+ + \text{Ser} + \text{Gaa} \leftrightarrow \text{CoSerGaaH}$	$20,83 \pm 0,02$
CoSerGaaH ₂	$\text{Co}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{Ser} + \text{Gaa} \leftrightarrow \text{CoSerGaaH}_2$	$26,16 \pm 0,08$
CoSerGaa(OH)	$\text{Co}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{Ser} + \text{Gaa} \leftrightarrow \text{CoSerGaa(OH)} + \text{H}^+$	$3,13 \pm 0,01$
CoSerGaa(OH) ₂	$\text{Co}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Ser} + \text{Gaa} \leftrightarrow \text{CoSerGaa(OH)}_2 + 2\text{H}^+$	$-8,10 \pm 0,02$

Tabela 9. Equilíbrios químicos e logaritmos das constantes de formação global (log β) dos sistemas binários (1:1) e ternários (1:1:1) de níquel(II).

Espécies	Equilíbrio	log β
NiGly	$\text{Ni}^{2+} + \text{Gly} \leftrightarrow \text{NiGly}$	$6,05 \pm 0,01 / 5,90$ [46]
NiGlyH	$\text{Ni}^{2+} + \text{H}^+ + \text{Gly} \leftrightarrow \text{NiGlyH}$	10,67
NiGly(OH)	$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{Gly} \leftrightarrow \text{NiGly(OH)} + \text{H}^+$	$-1,25 \pm 0,01$
NiGly(OH) ₂	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Gly} \leftrightarrow \text{NiGly(OH)}_2 + 2\text{H}^+$	-12,40
NiSer	$\text{Ni}^{2+} + \text{Ser} \leftrightarrow \text{NiSer}$	$6,46 \pm 0,01 / 6,0$ [47]
NiSerH	$\text{Ni}^{2+} + \text{H}^+ + \text{Ser} \leftrightarrow \text{NiGlyH}$	$12,08 \pm 0,02$
NiSer(OH)	$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{Gly} \leftrightarrow \text{NiGly(OH)} + \text{H}^+$	$-1,05 \pm 0,03$
NiSer(OH) ₂	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Gly} \leftrightarrow \text{NiGly(OH)}_2 + 2\text{H}^+$	$-10,64 \pm 0,06$
NiAsp	$\text{Ni}^{2+} + \text{Asp} \leftrightarrow \text{NiAsp}$	$9,59 \pm 0,01 / 8,49$ [42]
NiAspH	$\text{Ni}^{2+} + \text{H}^+ + \text{Asp} \leftrightarrow \text{NiAspH}$	$12,97 \pm 0,01$
NiAspH ₂	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{Asp} \leftrightarrow \text{NiAspH}_2$	15,02
NiAsp(OH)	$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{Asp} \leftrightarrow \text{NiAsp(OH)} + \text{H}^+$	$4,71 \pm 0,01$
NiAsp(OH) ₂	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Asp} \leftrightarrow \text{NiAsp(OH)}_2 + 2\text{H}^+$	$-1,44 \pm 0,01$
NiGaa	$\text{Ni}^{2+} + \text{Gaa} \leftrightarrow \text{NiGaa}$	$6,01 \pm 0,01 / 6,01$ [44]
NiGaaH	$\text{Ni}^{2+} + \text{H}^+ + \text{Gly} \leftrightarrow \text{NiGlyH}$	$13,31 \pm 0,01$
NiGaaH ₂	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{Gly} \leftrightarrow \text{NiGlyH}_2$	$23,90 \pm 0,01$
NiGaa(OH)	$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{Gaa} \leftrightarrow \text{NiGaa(OH)} + \text{H}^+$	$-1,85 \pm 0,01$
NiGaa(OH) ₂	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Gaa} \leftrightarrow \text{NiGaa(OH)}_2 + 2\text{H}^+$	$-10,55 \pm 0,01$
NiGlySer	$\text{Ni}^{2+} + \text{Gly} + \text{Ser} \leftrightarrow \text{NiGlySer}$	$12,60 \pm 0,01$
NiGlySerH	$\text{Ni}^{2+} + \text{H}^+ + \text{Gly} + \text{Ser} \leftrightarrow \text{NiGlySerH}$	$18,90 \pm 0,02$
NiGlySerH ₂	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{Gly} + \text{Ser} \leftrightarrow \text{NiGlySerH}_2$	$23,99 \pm 0,04$
NiGlySer(OH)	$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{Gly} + \text{Ser} \leftrightarrow \text{NiGlySer(OH)} + \text{H}^+$	$4,83 \pm 0,02$
NiGlySer(OH) ₂	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Gly} + \text{Ser} \leftrightarrow \text{NiGlySer(OH)}_2 + 2\text{H}^+$	$-6,67 \pm 0,05$
NiGlyAsp	$\text{Ni}^{2+} + \text{Gly} + \text{Asp} \leftrightarrow \text{NiGlyAsp}$	$15,62 \pm 0,06$
NiGlyAspH	$\text{Ni}^{2+} + \text{H}^+ + \text{Gly} + \text{Asp} \leftrightarrow \text{NiGlyAspH}$	$21,30 \pm 0,02$
NiGlyAspH ₂	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{Gly} + \text{Asp} \leftrightarrow \text{NiGlyAspH}_2$	$25,61 \pm 0,01$
NiGlyAsp(OH)	$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{Gly} + \text{Asp} \leftrightarrow \text{NiGlyAsp(OH)} + \text{H}^+$	$9,82 \pm 0,04$
NiGlyAsp(OH) ₂	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Gly} + \text{Asp} \leftrightarrow \text{NiGlyAsp(OH)}_2 + 2\text{H}^+$	$2,10 \pm 0,07$
NiGlyGaa	$\text{Ni}^{2+} + \text{Gly} + \text{Gaa} \leftrightarrow \text{NiGlyGaa}$	$12,03 \pm 0,05$
NiGlyGaaH	$\text{Ni}^{2+} + \text{H}^+ + \text{Gly} + \text{Gaa} \leftrightarrow \text{NiGlyGaaH}$	$23,30 \pm 0,02$
NiGlyGaaH ₂	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{Gly} + \text{Gaa} \leftrightarrow \text{NiGlyGaaH}_2$	$29,65 \pm 0,01$
NiGlyGaa(OH)	$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{Gly} + \text{Gaa} \leftrightarrow \text{NiGlyGaa(OH)} + \text{H}^+$	$3,93 \pm 0,04$
NiGlyGaa(OH) ₂	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Gly} + \text{Gaa} \leftrightarrow \text{NiGlyGaa(OH)}_2 + 2\text{H}^+$	$-3,29 \pm 0,01$
NiSerGaa	$\text{Ni}^{2+} + \text{Ser} + \text{Gaa} \leftrightarrow \text{NiSerGaa}$	$16,37 \pm 0,03$
NiSerGaaH	$\text{Ni}^{2+} + \text{H}^+ + \text{Ser} + \text{Gaa} \leftrightarrow \text{NiSerGaaH}$	$27,03 \pm 0,01$
NiSerGaaH ₂	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{Ser} + \text{Gaa} \leftrightarrow \text{NiSerGaaH}_2$	$33,11 \pm 0,01$
NiSerGaa(OH)	$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{Ser} + \text{Gaa} \leftrightarrow \text{NiSerGaa(OH)} + \text{H}^+$	$7,64 \pm 0,02$
NiSerGaa(OH) ₂	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Ser} + \text{Gaa} \leftrightarrow \text{NiSerGaa(OH)}_2 + 2\text{H}^+$	$-1,48 \pm 0,01$

Observando os valores das constantes de formação dos complexos, pode-se perceber que em geral os valores das constantes dos complexos de níquel(II) são maiores que os de cobalto(II), estando de acordo com a série de Irving-Williams.

Com base nos valores das constantes de formação dos complexos (tabelas 8 e 9), foi feito um estudo das interações intramoleculares ocasionadas nos sistemas ternários de cobalto(II) e de níquel(II), que forneceram os valores referentes as constantes de equilíbrio mostrados na tabela 10.

Tabela 10. Logaritmos das constantes de equilíbrio ($\Delta \log \beta$ e $\log K_e^H$) dos complexos ternários com interações intramoleculares.

$\Delta \log \beta (ML_1L_2)$			
CoL ₁ L ₂		NiL ₁ L ₂	
Espécie:	Valor:	Espécie:	Valor:
CoGlySer	0,81	NiGlySer	0,09
CoGlyAsp	0,09	NiGlyAsp	-0,02
CoGlyGaa	0,54	NiGlyGaa	-0,03
CoSerGaa	2,21	NiSerGaa	3,90
$\log K_e^H (ML_1L_2H)$			
CoL ₁ L ₂ H		NiL ₁ L ₂ H	
Espécie:	Valor:	Espécie:	Valor:
CoGlySerH	7,85	NiGlySerH	6,30
CoGlyAspH	7,67	NiGlyAspH	5,68
CoGlyGaaH	9,65	NiGlyGaaH	11,27
CoSerGaaH	8,30	NiSerGaaH	10,66

As espécies que apresentaram valores próximos de zero, e as que apresentaram valores negativos, não tiveram interações intramoleculares.

Comparando-se a tendência de formar complexos com interações intramoleculares, verifica-se que interações com ácido guanidoacético apresentam maior tendência de formar complexos com interações intramoleculares, conforme mostra a reação: $MGlyGaa + H^+ \leftrightarrow MGlyGaaH$; $\log K_e^H_{MGlyGaaH} = \log \beta_{MGlyGaaH} - \log \beta_{MGlyGaa}$.

Entre as espécies desprotonadas, encontramos uma ordem decrescente de interação: $NiSerGaa > CoSerGaa > CoGlySer > CoGlyGaa > NiGlySer \sim CoGlyAsp$. Verificou-se que as maiores interações intramoleculares dos ligantes nos complexos estudados ocorreram com as espécies contendo o ácido guanidoacético. As espécies NiGlyAsp e NiGlyGaa não apresentaram interações intramoleculares, ao passo que no complexo NiSerGaa foi observada uma grande interação intramolecular, indicando que a serina provavelmente utiliza o grupo hidroxila na interação com o ácido guanidoacético.