

“CAPTURA” DO HNO POR COMPLEXOS MACROCÍCLICOS DE Co(II) e Cu(II) – UM ESTUDO DE EQUILÍBRIO.

Anderson Bastos Pires(IC)*, Thiago Guimarães Costa(PG), Bruno Szpoganicz(PQ)

andersonbchemistry@gmail.com

Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Química – Laboratório de Equilíbrio Químico.

Palavras Chave: HNO/NO⁻, Complexos de Co(II) e C(II).

Introdução

O hidreto de nitrosila (HNO) é uma molécula que vem ganhando grande destaque no meio científico devido a descobertas que a associam a processos de vasodilatação juntamente com o NO.¹

Resultados e Discussão

Com o resultado das titulações potenciometricas dos complexos (o ligante BMXD é mostrado na Fig. 2) titulados na presença do Ácido de Piloty's² as constantes de equilíbrio foram calculadas com o programa BEST7² e são mostradas na tabela 1.

Tabela 1. Logaritmo das constantes de estabilidade do complexo BMXD-Co(II)-Y a 25°C, μ = 0.1 mol . L⁻¹ (KCl) e Y = NO⁻

K	Quociente do equilíbrio	log K
LCu ₂ Y	$[LCu_2^{4+}Y]/[LCu_2^{4+}][Y]$	22,28
LCu ₂ YH	$[HLCu_2Y^{5+}]/[LCu_2^{4+}Y][H^+]$	6,23
LCu ₂ (OH)Y	$[LCu_2(OH)Y^{4+}]/[LCu_2Y^{5+}][H^+]$	-14,09

Com o valor das constantes acima foi realizado, com o auxílio do SPE² o cálculo da distribuição de espécies detectadas em função do pH que pode ser visualizada na figura 1.

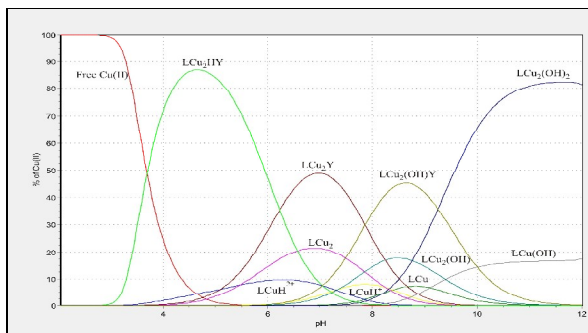


Figura 1. Diagrama de distribuição de espécies para o sistema L-Cu na presença do Ácido e Piloty's. Y = NO⁻.

A espécie protonada, LCu₂HY, (HY = HNO), tem sua máxima formação em pH 4,7 (87%). O complexo LCu₂Y tem sua formação máxima em pH 7,0. A formação da espécie monohidroxida, LCu₂(OH)Y, ocorre em valores maiores de pH e atinge um máximo em pH 8,7. O NO⁻ é liberado em valores de pH elevado e a espécie LCu₂(OH) é formada. Os mesmos cálculos foram feitos também para o Co(II) e os resultados podem ser vistos logo abaixo na tabela 2 e na figura 2.

34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Tabela 2. Logaritmo das constantes de estabilidade dos complexos L-Co(II)-Y a 25°C, μ = 0.1 mol . L⁻¹ (KCl) e Y = NO⁻.

K	Quociente do Equilíbrio	log K
LCo ₂ Y	$[LCo_2^{4+}Y]/[LCo_2^{4+}][Y]$	7,82
LCo ₂ (OH)Y	$[LCo_2(OH)Y^{4+}]/[LCo_2^{4+}Y][H^+]$	-14,75
LCo ₂ (OH) ₂ Y	$[LCo_2(OH)_2Y^{3+}]/[LCo_2^{4+}Y][H^+]$	-9,20

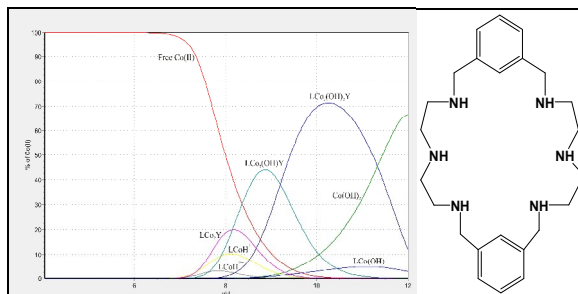


Figura 2. Diagrama de distribuição de espécies para o sistema L-Co na presença do Ácido e Piloty's, Y = NO⁻. E o ligante BMXD.

O diagrama mostra que a espécie LCu₂Y forma-se em pH acima de 7 atingindo sua formação máxima em pH 8,2. A espécie monohidroxida, LCu₂(OH)Y, forma-se em valores de pH elevados, atingindo um máximo em pH 8,8. Esta espécie diminui e dá lugar a formação da espécie dihidroxida, LCu₂(OH)₂Y. A precipitação que ocorre acima pH 9,0 é provavelmente devido a espécie neutra Co(OH)₂.

A constante de formação da espécie LCu₂Y é mais forte em relação a constante da espécie LCu₂YH, isto pode significar a ocorrência de uma transferência de elétrons. Esta nova espécie está sendo caracterizada em nosso laboratório.

Conclusões

Este estudo propõe que o HNO complexa na cavidade binuclear na forma protonada apenas com o Cu(II) em pH ácido. Em contrapartida, com o cobalto o HNO já coordena ao centro na forma desprotonada, NO⁻ e somente em pH alcalino.

Agradecimentos

CNPq e a UFSC pela infraestrutura.

¹ Patrick J. Farmer, Filip Sulc. Journal of Inorganic Biochemistry 99 (2005) 166-184.

² Martell A. E. Determination and Use of Stabilities Constants. New York : VCH Publishers. 200p, 2003.