

Simone Jaconetti Ydi e Roberto Tokoro - Instituto de Química da USP - Cx. P. 20780 - CEP 01408 - São Paulo - SP - Brasil

Abstract

In previous work it was reported that cobalto(II) could be determined spectrophotometrically in the presence of $Mn(II)$, $Ni(II)$ and $Zn(II)$ when they were coordinated with dipyrídiol and treated with strong reductant as $NaBH_4$. The $Co(II) dipy_3^{2+}$ is reduced to $Co(I) dipy_3^+$ with blue color ($\epsilon_{500nm} = 5654$ in the mixture water/DMF 2:1) as the others metal complexes are reduced to metallic state. The intensity of blue color is maxima after 10 minutes of reaction. This stabilization of blue color is dependent on ligand concentration, temperature and the absence of oxygen.

Introdução

O íon Co^{2+} quando coordenado com ligante dipy (dipirídila) pode ser reduzido por ataque químico de redutores fortes como $NaBH_4$ (borohidreto de sódio), formando $Co(I)(dipy)_3^+$, azul. Este complexo pode ser detectado espectrofotometricamente por conferir um espectro na região do visível, com máximo de absorvância no comprimento de onda igual a 600 nm ⁽¹⁾.

Fungaro e Tokoro ⁽²⁾, mostraram que apenas $Co(II)(dipy)_3^{2+}$ estabiliza-se em $Co(I)(dipy)_3^+$, azul, enquanto que outros metais como Mn , Ni e Zn , na forma $M(II)(dipy)_3^{2+}$ se reduzem ao estado metálico, não conferindo cor à solução.

- Comportamento de $Co(II)(dipy)_3^{2+}$ em presença de $NaBH_4$

$Co(II)(dipy)_3(ClO_4)_2$ em solução aquosa, quando tratado com excesso de 10 vezes $NaBH_4$, estabiliza-se na forma $Co(I)(dipy)_3^+$, azul ⁽¹⁾. Quantidades diferentes de $NaBH_4$ modificam a intensidade da cor formada nesta reação: quanto maior a concentração de hidreto, em concentração constante de $Co(II)(dipy)_3^{2+}$, maior a intensidade da cor azul.

O $NaBH_4$ foi estabilizado em meio aprótico de DMF (N,N'-dimetilformamida). Soluções aquosas alcalinas não foram utilizadas pois, nesse meio, o hidreto não reage com $Co(II)(dipy)_3^{2+}$.

- Estabilidade do complexo $Co(I)(dipy)_3^+$

A estabilidade do complexo $Co(I)(dipy)_3^+$ é de 10 (dez) minutos em mistura de Água:DMF (2:1), a 20°C. A intensidade máxima da cor (absorvância máxima) é observada após 10 (dez) minutos de iniciada a reação.

Cabani ⁽³⁾, em seus trabalhos polarográficos, demonstrou que o complexo $Co(II)(dipy)_3^{2+}$ é modificado pela ação de oxigênio, formando um composto de cobalto "transportador de oxigênio", de fórmula provável $[Co_2(dipy)_4(CH_2O_2)](ClO_4)_4$. A irreversibilidade da desoxidação é lenta, podendo-se voltar ao complexo inicial pela ação de carreamento de $N_2(g)$ puro, ou elevação da temperatura a 80°C.

Por analogia, a solução azul de $Co(I)(dipy)_3^+$ foi tratada com $O_2(g)$ observando-se o desaparecimento da cor azul e a volta da cor amarela inicial das soluções de $Co(II)(dipy)_3^{2+}$. Readicionando $NaBH_4$, novamente ocorre o aparecimento da cor azul do complexo $Co(I)(dipy)_3^+$. Conclui-se, portanto, que o oxigênio age como oxidante químico frente ao complexo $Co(I)(dipy)_3^+$.

Em mistura de Água:DMF (2:1) e concentração do ligante estequiométrica, a 20°C, os complexos de Ni^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} , na forma $M(II)(dipy)_3^{2+}$, interferem, isoladamente, na determinação de $Co(II)(dipy)_3^{2+}$ $1,3 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹, em concentrações superiores a $2,6 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹ para Ni^{2+} e Zn^{2+} , enquanto que Mn^{2+} interfere em qualquer concentração.

Modificando-se apenas a concentração de ligante (três vezes a estequiométrica), os íons Mn^{2+} e Zn^{2+} interferem na determinação de $Co(II)(dipy)_3^{2+}$ $1,3 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹, em concentrações superiores a $2,6 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹, enquanto que Ni^{2+} interfere em qualquer concentração.

O comportamento diferenciado do íon Mn^{2+} pode ser explicado segundo Tanaka ⁽⁴⁾. Em baixas concentrações de dipy, o complexo $Mn(II)(dipy)_3^{2+}$ sofre troca de ligante com o solvente (DMF), formando-se um complexo misto dipy-DMF. O ligante deslocado pelo solvente é lançado na solução, favorecendo a complexação do cobalto e, portanto, aumentando o sinal da absorvância. Garantindo-se o excesso do ligante, evita-se a interferência do íon Mn^{2+} .

Agradecimentos: CNPq

Referências bibliográficas

- (1) Fitzgerald, R.J., Hutchinson, B.B. e Nakamoto, K.; Inorg. Chem. (1970), 9, 2618.
- (2) Fungaro, D.A. e Tokoro, R.; Química Nova (1983), 6, 228.
- (3) Cabani, S.; Gazz. Chim. Ital. (1960), 90, 1410.
- (4) Tanaka, N.; Electrochim. Acta (1978), 21, 701.