

ESTUDOS DOS EQUILÍBRIOS DO ÍON BROMETO COM AS FORMAS PROTONADAS DO MACROCÍCLICO 1,4,7,13,16,19-HEXAAZA-10,22-DIOXACICLOTETRACOSANO (OBISDIEN) E COM O COMPLEXO BINUCLEAR CO(II)-OBISDIEN

Neiva Deliberati Rosso, Nito Debacher e Bruno Szpoganicz

Departamento de Química - Universidade Federal de Santa Catarina - 88040-900 - Florianópolis - SC

Arthur E. Martell

Department of Chemistry - Texas A&M University - College Station - Texas 77843-3255 - USA

Recebido em 26/7/94; aceito em 18/5/95

Bromide ion coordinates in the cavity of the macrocycle 1,4,7,13,16,19-hexaaza-10,22-dioxacicotet-racosano (OBISDIEN) in the presence and absence of Co(II) ion under anaerobic conditions. The binuclear array formed by two Co(II) ions are stabilized by coordination of a bromine ion and a hydroxide ion. These species are formed at p[H] values above 6.5. In the absence of metal ions, hexa-, penta-, tetra- and triprotonated species of Br-OBISDIEN are formed at p[H] values below 9. These systems are characterized by potentiometric titration. Equilibrium constants for all major complexes formed are: $[H_6LBr]/[H_6L][Br] = 1,97$ (8); $[H_5LBr]/[H_5L][Br] = 1,80$ (8); $[H_4LBr]/[H_4L][Br] = 1,67$ (7); $[H_3LBr]/[H_3L][Br] = 1,40$ (8); $[Co_2BrL]/[Co_2L][Br] = 2,46$; $[Co_2(OH)BrL][H^+]/[Co_2BrL] = -7,59$ and $[Co_2(OH)_2BrL][H^+]/[Co_2(OH)BrL] = -9,31$.

Keywords: bromide complexes; OBISDIEN; cobalt(II) complexes.

INTRODUÇÃO

O ligante macrocíclico 1,4,7,13,16,19-hexaaza-10,22-dioxacicotet-racosano, OBISDIEN, forma complexos cascata envolvendo íons metálicos de transição como Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Fe^{2+} , e substratos aniônicos¹⁻⁶. O complexo resultante da coordenação do substrato aniônico ao complexo macrocíclico binuclear foi denominado por Lehn de complexo cascata³. Exemplos de ânions que se ligam a centros bimetalícos são: íon hidróxido, íon imidazolato, peróxido, oxalato, catecolato, íon sulfato, para os quais as constantes de formação foram determinadas^{1,4,5,6}. Evidências da formação de um complexo de OBISDIEN com íons cobre e ponte com substrato no interior da cavidade do macrocíclico, foi mostrada pela estrutura cristalina de uma ponte imidazolato no complexo binuclear de Cu(II)-OBISDIEN^{7,8}. Outra evidência da formação de um complexo binuclear com ponte hidróxido Cu(II)-OBISTREN foi também mostrada pela estrutura cristalina, ponte hidróxido Cu(II)-OBISTREN. Neste caso, a ligação de hidrogênio entre o íon hidróxido e o oxigênio etérico do macrocíclico pode ser observada^{9,10}. Um modelo para hidrólise do ATP é sugerido, e a espécie tetraprotonada do OBISDIEN age como catalisador desta reação, devido à alta afinidade dos sítios de ligação do macrocíclico protonado com o substrato ATP¹¹. A habilidade deste receptor para induzir a aceleração da velocidade na hidrólise do ATP depende de fatores tais como: formação de complexos aniônicos estáveis entre hospedeiro e hóspede, presença de nitrogênios nucleofílicos na espécie hospedeira, carga total no hospedeiro e no substrato, p[H], etc¹². Recentemente foi constatado em nosso laboratório que diaminas aromáticas coordenam-se aos centros bimetalícos de complexos binucleares do OBISDIEN¹³.

Neste trabalho, estudos potenciométricos do OBISDIEN.6HBr em presença e em ausência de Co(II) foram realizados, e as espécies contendo o íon brometo em sua cavidade foram detectadas e são descritas. São apresentados cálculos de minimização de energia realizados usando modelagem molecular¹⁴ para determinar a estrutura mais provável do macrocíclico, em solução.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais

A amostra de OBISDIEN empregada foi sintetizada pelo método já descrito na literatura^{15,16}, levemente modificado. Cloreto de potássio (eletrólito suporte) e cloreto de cobalto (II) hexahidratado ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$) foram reagentes padrão de qualidade, utilizados sem prévia purificação. A solução estoque de Co(II) foi padronizada por titulação com EDTA (ácido etileno-diaminotetraacético), usando murexida como indicador¹⁷. As soluções de KOH 0,100 M isentas de carbonatos foram preparadas de ampolas Dilut-it e padronizadas titulando-se soluções de ftalato ácido de potássio (SIGMA Chemical Company).

Medidas potenciométricas de equilíbrio

Estudos potenciométricos do OBISDIEN na ausência e na presença de Co(II) foram executados com um pHmetro de pesquisa Micronal modelo B-375 equipado com um eletrodo de vidro, e outro de referência do tipo Ag-AgCl, previamente calibrados com soluções padrão de HCl e KOH, para ler diretamente $-\log[H^+]$ ¹⁸. Amostras contendo somente cerca de 0,10 mmol de OBISDIEN e em presença de 0,191 mmol de Co(II) foram dissolvidas com 40 ml de água destilada ($KMnO_4$), numa célula fechada e termostatizada a $25,00 \pm 0,05^\circ C$. As soluções experimentais com força iônica ajustada para 0,100 M com KCl, foram tituladas com KOH 0,100 M padronizado e livre de CO_2 . Os sistemas foram estudados sob condições anaeróbicas, mantidos por um fluxo de argônio purificado (solução alcalina de pirogalol) para eliminar traços de CO_2 e O_2 .

Cálculos computacionais

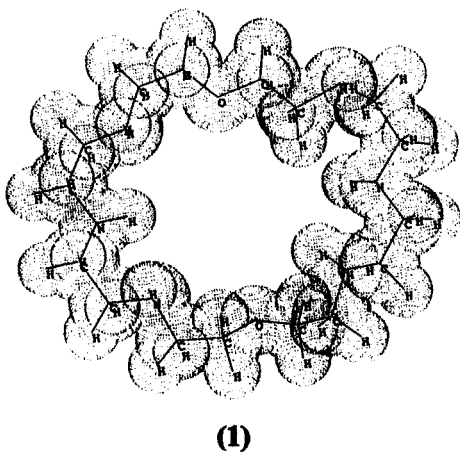
As constantes de protonação e as constantes de formação dos complexos Co(II)-OBISDIEN foram determinadas e comparadas com as da literatura. As constantes de formação dos complexos do ânion brometo com as formas protonadas do OBISDIEN.6HBr na ausência e presença do íon metálico

foram determinadas com ajuda do programa BEST7¹⁸. A entrada de dados no programa consiste em fornecer: milimoles de cada componente, estimativas das constantes de equilíbrio iniciais de cada espécie que possivelmente se formam a partir dos componentes da solução, e os valores de p[H] determinados experimentalmente em função da base adicionada. O programa emprega equações de balanço de massa para todas as espécies presentes a cada volume de base adicionado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estrutura proposta

Através de cálculos realizados, usando modelagem molecular¹⁴ (MMX - Nemesis Oxford), chegou-se a uma possível estrutura molecular para OBISDIEN completamente deprotonado (Estrutura 1). A molécula apresenta uma cavidade com distâncias de 7,9 Å entre os átomos de oxigênio opostos na estrutura (eixo y) e de 7,5 Å entre os átomos de nitrogênio opostos (eixo x), o que indica claramente que os íons brometo (raio iônico 1,96Å) e cobalto (II) (raio iônico 0,72Å) poderão facilmente se organizar dentro da cavidade. A molécula não é completamente planar, como pode ser verificado na estrutura 1. Traçando-se uma linha entre os dois átomos de oxigênio opostos, o lado direito da molécula não está no mesmo plano (x,y) que o lado esquerdo, ou seja, a molécula aparece levemente torcida.



A minimização de energia foi feita usando rotinas de cálculos matriciais até conseguir um gradiente de energia 0,001. Foram feitas várias minimizações até obter um valor final coerente. Redesenhando a molécula várias vezes de forma diferente, a estrutura mais estável apresentou uma energia mínima de 19,80 Kcal/mol.

Os cálculos foram feitos levando-se em consideração o estiramento das ligações; dobramento dos ângulos de ligação; torção em torno das ligações; interações dipolar e interações de van der Waals. Não foram consideradas interações intermoleculares e nem a solvatação.

As curvas de equilíbrio potenciométricas estão ilustradas na figura 1. O declive da curva dá uma informação qualitativa da estequiometria da solução e fornece sugestões para possíveis espécies presentes.

Espécies formadas no sistema OBISDIEN.H_nBr

A primeira curva refere-se ao macrocíclico OBISDIEN. Ela mostra uma forte inflexão em a = 2 (a = mol de base adicionada por mol de ligante) seguida por uma região tampão, a partir de a = 2 à a = 6. Estes dados nos informam que o OBISDIEN hexaprotonado torna-se dissociado em duas regiões

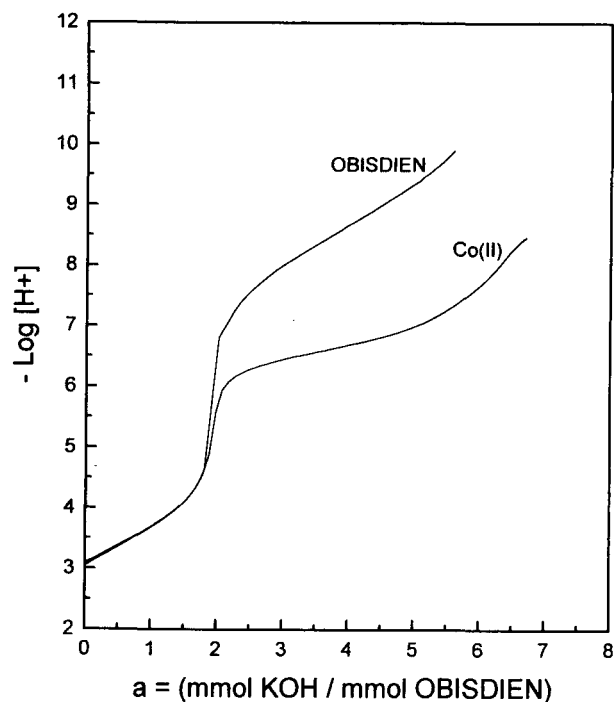
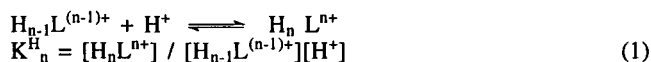


Figura 1. Curvas de titulação potenciométrica para soluções contendo OBISDIEN.6HBr $2,51 \times 10^{-3} M$; OBISDIEN.6HBr $1,75 \times 10^{-3} M$ e Co(II) $3,34 \times 10^{-3} M$ sob condições anaeróbicas. $T = 25,00 \pm 0,05 ^\circ C$ e $\mu = 0,100 M$ (KCl).

tamponadas; uma próxima ao p[H] 3,5 e a outra região a valores de p[H] entre 7,5 à 10. A inflexão da curva indica que a protonação não ocorre nesta faixa de p[H] (4,5-7), e que dois moles de base por mol de ligante foram consumidos, indicando que dois prótons foram neutralizados a valores de p[H] menores que 4,5. Os outros quatro prótons do macrocíclico são neutralizados em valores de p[H] acima de 7. As seis reações de protonação, que ocorrem na região de p[H] 3 a 10, disponível para os cálculos das constantes de protonação, a partir dos dados potenciométricos, são definidas pela equação 1 e estão listadas na tabela 1, com os respectivos valores da literatura para comparação.



As curvas de distribuição das espécies protonadas do OBISDIEN em função do p[H] são mostradas na figura 2. O ligante encontra-se 99,5% totalmente deprotonado em p[H] 12,0. A espécie monoprotonada atinge um máximo de formação de 49,9% em p[H] 9,30; a diprotonada está 48,2% formada a p[H] 8,70; a triprotonada atinge um máximo de 34,9% de formação a p[H] 8,00; a tetraprotonada 59,1% a p[H] 5,70; a pentaprotonada 24,8% a p[H] 3,60 e a hexaprotonada está 42,3% formada a p[H] 2,00. Em presença do íon brometo foram determinadas as constantes de estabilidade das espécies tri-, tetra-, penta- e hexaprotonada do macrocíclico com este íon (Tabela 1). A espécie H₆LBr (L = OBISDIEN) está 53,6% formada e predomina a p[H] 2,00. A espécie H₅LBr encontra-se 21,5% formada a p[H] 3,60, enquanto que a espécie H₄LBr atinge um máximo de formação 38,6% a p[H] 5,70 e a espécie H₃LBr foi detectada apenas 12,6% em p[H] 8,00. Em 2 é sugerida a estrutura para a espécie H₆LBr. Nessa estrutura o íon brometo localiza-se na cavidade do macrocíclico OBISDIEN hexaprotonado, ligado aos nitrogênios positivos por pontes de hidrogênio e por atrações eletrostáticas. Estas observações estão em concordância com a natureza das ligações sugeridas para outros ânions com formas protonadas de macrocíclicos e macrobíclicos^{4,6,11,19,20}.

Tabela 1. Log das constantes de protonação do OBISDIEN em solução aquosa a $25,00 \pm 0,05^\circ\text{C}$ e $\mu = 0,100\text{M}$ (KCl).

Quociente de Equilíbrio	Log K		
	OBISDIEN	OBISDIEN ^a	OBISDIEN ^b
[HL]/[L][H]	9,63 (3)	9,65	9,62
[H ₂ L]/[HL][H]	8,98 (2)	8,92	8,87
[H ₃ L]/[H ₂ L][H]	8,20 (1)	8,30	8,28
[H ₄ L]/[H ₃ L][H]	7,68 (2)	7,64	7,62
[H ₅ L]/[H ₄ L][H]	3,80 (1)	3,81	3,79
[H ₆ L]/[H ₅ L][H]	3,29 (1)	3,26	3,31
[H ₃ LBr]/[H ₃ L][Br]	1,40 (9)		
[H ₄ LBr]/[H ₄ L][Br]	1,67 (7)		
[H ₅ LBr]/[H ₅ L][Br]	1,80 (8)		
[H ₆ LBr]/[H ₆ L][Br]	1,97 (8)		

^aReferência 1, ^bReferência 4

Os números entre parênteses indicam o desvio médio da medida na casa centesimal.

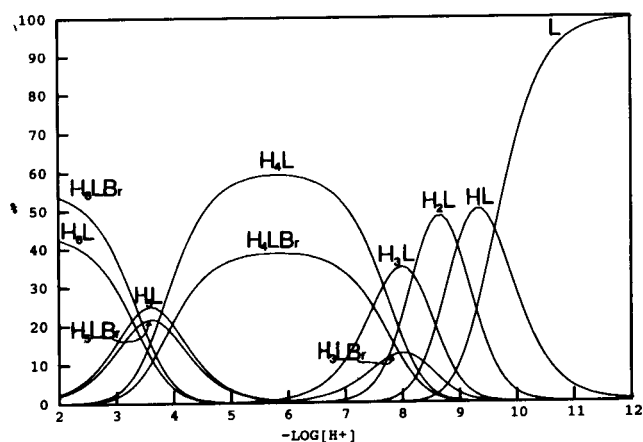
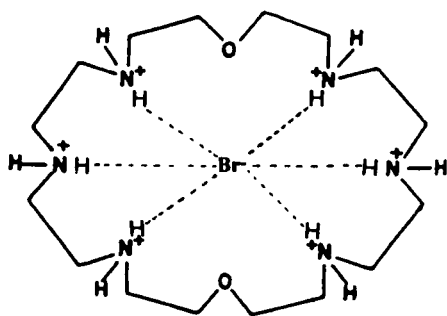


Figura 2. Curvas de distribuição das espécies para uma solução contendo OBISDIEN $2,51 \times 10^{-3}\text{M}$, sob condições anaeróbicas em função do p[H]. L é o ligante (OBISDIEN) completamente deprotonado, HL, H₂L, H₃L, H₄L, H₅L e H₆L são as formas mono-, di-, tri-, tetra-, penta-, e hexaprotonada do OBISDIEN. H₃LBr, H₄LBr, H₅LBr e H₆LBr são as espécies tri-, tetra-, penta- e hexaprotonada do ligante com o íon brometo em sua cavidade.



(2)

As constantes de formação dessas espécies são maiores para o macrocíclico mais protonado (Tabela 1). O logaritmo da constante de associação do íon brometo com a espécie hexaprotonada do OBISDIEN possui um valor de 1,97 (8) e decresce para 1,80 (8) para a associação com a espécie pentaprotonada,

1,67 (7) para a espécie tetraprotonada e 1,40 (9) para a espécie triprotonada. O grau de protonação da espécie hexaprotonada é máximo, acarretando um maior número de pontes de hidrogênio entre o íon brometo e os hidrogênios dos seis nitrogênios protonados, e uma maior atração eletrostática desse ânion na cavidade do OBISDIEN.

Espécies formadas no sistema OBISDIEN-Br-Co(II)

A segunda curva de titulação potenciométrica é referente ao OBISDIEN em presença de Co(II) (Figura 1), e encontra-se distintamente abaixo da curva do OBISDIEN isolado, contudo elas são coincidentes até a inflexão à $a = 2$. Este resultado indica que somente quando $a > 2$ o íon cobalto complexa com o ligante. A curva finaliza próximo a $p[\text{H}] = 8$ porque, a partir deste $p[\text{H}]$, forma-se um precipitado de $\text{Co}(\text{OH})_2$, tornando impossível a continuação do experimento. As constantes de equilíbrio calculadas a partir dos dados potenciométricos, são mostradas na tabela 2. As constantes de formação para a espécie deprotonada e protonadas dos complexos 1:1 OBISDIEN-Co(II) são definidas pelas equações 2 e 3, respectivamente, e a formação da espécie hidróxido é definida pela equação 4.

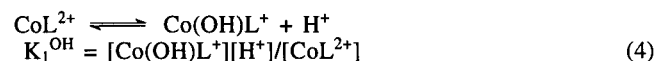
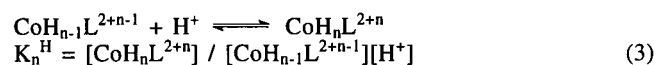


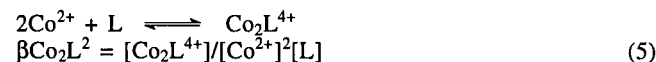
Tabela 2. Log das constantes de estabilidade dos complexos de Co(II)-OBISDIEN em presença do íon brometo em solução aquosa a $25,00 \pm 0,005^\circ\text{C}$ e $\mu = 0,100\text{M}$ (KCl).

Quociente de Equilíbrio	Log K	
	Co(II)-OBISDIEN ^b	Co(II)-OBISDIEN ^a
[CoL]/[Co][L]	9,74	9,73
[Co ₂ L]/[Co][CoL]	2,67	2,70
[CoHL]/[CoL][H]	7,57	7,58
[CoH ₂ L]/[CoHL][H]	6,02	5,97
[Co(OH)L]/[H][CoL]	-11,78	-11,80
[Co ₂ BrL]/[Co ₂ L][Br]	2,46	
[Co ₂ (OH)BrL]/[H][Co ₂ BrL]	-7,59	
[Co ₂ (OH) ₂ BrL]/[H][Co ₂ (OH)BrL]	-9,31	

^aReferência 1.

^bO desvio padrão computado a partir dos valores calculados de $p[\text{H}]$ relativos aos observados experimentalmente foi $\sigma = 0,0054$.

A formação do complexo binuclear Co(II)-OBISDIEN foi também investigada e sua constante de formação é definida pela equação 5.



As espécies binucleares resultantes da associação do íon brometo com o complexo Co(II)-OBISDIEN binuclear são definidas pelas equações 6, 7 e 8 e suas constantes foram determinadas (Tabela 2). Três espécies foram detectadas, (Fig. 3). A espécie Co_2BrL ($\text{L} = \text{OBISDIEN}$) está 11,7% formada a $p[\text{H}] 7,50$. A espécie $\text{Co}_2\text{Br}(\text{OH})\text{L}$ atinge um máximo de 55,9% de formação a $p[\text{H}] 8,70$, (estrutura 3). A espécie $\text{Co}_2\text{Br}(\text{OH})_2\text{L}$ predomina nos valores de $p[\text{H}] > 9,5$ atingindo um máximo de 83,2% a $p[\text{H}] 11,2$. A estrutura 3 é uma representação esquemática

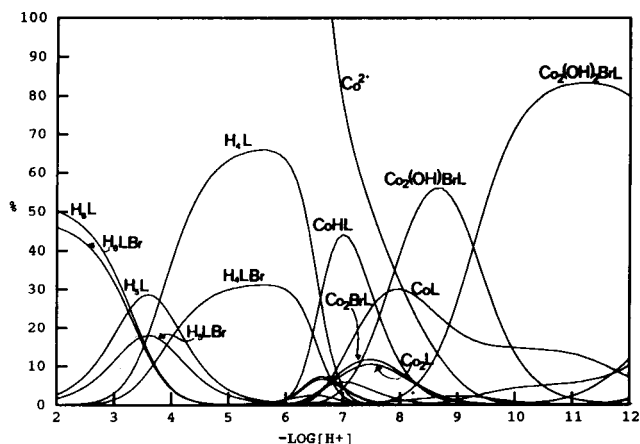
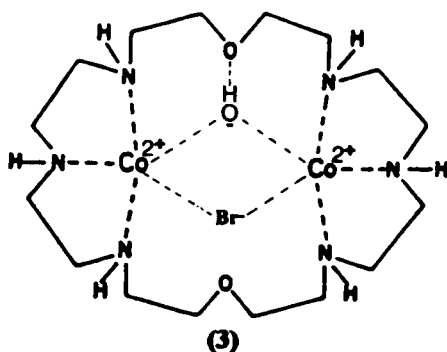
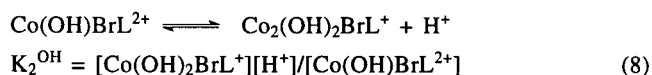
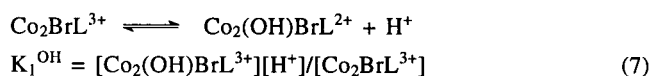
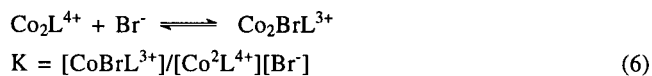


Figura 3. Curvas de distribuição das espécies de uma solução supersaturada contendo OBISDIEN.6HBr $1,75 \times 10^{-3} M$ e Co(II) $3,34 \times 10^{-3} M$ sob condições anaeróbicas em função do $p[H]$. $Co_2Br(OH)_2L$ é a espécie do complexo binuclear (μ -bromo) (dihidróxido) binuclear Co(II)-OBISDIEN, $Co_2Br(OH)L$ é a espécie do complexo (μ -bromo) (μ -hidróxido) binuclear Co(II)-OBISDIEN. $CoHL$ e CoL são as formas mono- e deprotonada do complexo mononuclear Co(II)-OBISDIEN. Co_2L é a espécie do complexo binuclear de Co(II)-OBISDIEN. Co_2BrL é a espécie (μ -bromo) binuclear Co(II)-OBISDIEN e Co^{2+} é o íon hexa aquo-Co(II).



da natureza das interações do íon brometo com a espécie binuclear (μ -hidróxido) dinuclear Co(II)-OBISDIEN formando a espécie (μ -brometo) dinuclear (μ -hidróxido) Co(II)-OBISDIEN. Esta estrutura foi sugerida a partir dos dados obtidos e está em concordância com as estruturas cristalinas obtidas para este tipo de complexo⁷⁻¹⁰.



CONCLUSÃO

As associações do íon brometo com espécies protonadas do macrocíclico OBISDIEN e com as espécies do complexo receptor Co(II)-OBISDIEN binuclear foram determinadas por titulação potenciométrica. O íon brometo associa-se com as espécies mais protonadas do OBISDIEN e com o complexo binuclear Co(II)-OBISDIEN, estabilizando o arranjo binuclear. Em presença dos íons cloreto e nitrato, nenhuma espécie resultante da associação desses íons foi detectada, indicando que essas interações são nulas ou muito pequenas para serem medidas por potenciométrie. Estes resultados serão utilizados nos estudos das associações de moléculas pequenas, como dióxigênio, e de substratos quelantes, como diaminas aromáticas, com o complexo receptor binuclear Co(II)-OBISDIEN. Estes estudos estão sendo realizados e serão publicados oportunamente.

REFERÊNCIAS

- Motekaitis, R. J.; Martell, A. E.; Lecomte, J. P.; Lehn, J. M.; *Inorg. Chem.* (1983), **22**, 609.
- Coughlin, P. K.; Lippard, S. J.; Martin, A. E.; Bulkowski, J. R.; *J. Am. Chem. Soc.* (1980), **102**, 7616.
- Lehn, J. M.; *Pure & Appl. Chem.* (1980), **52**, 2441.
- Martell, A. E.; Motekaitis, R. J.; *J. Am. Chem. Soc.* (1988), **110**, 8059.
- Szpoganicz, B.; Motekaitis, R. J.; Martell, A. E.; *Inorg. Chem.* (1990), **29**, 1467.
- Motekaitis, R. J.; Utley, W. B.; Martell, A. E.; *Inorg. Chim. Acta.* (1993), **212**, 15.
- Coughlin, P. K.; Dewan, J.C.; Lippard, S. J.; Watanabe, E.; Lehn, J. M.; *J. Am. Chem. Soc.* (1979), **101**, 265.
- Coughlin, P. K.; Martin, A.E.; Dewan, J.C.; Watanabe, E.; Bulkowski, J. E.; Lehn, J. M.; Lippard, S. J.; *Inorg. Chem.* (1984), **23**, 1004.
- Motekaitis, R. J.; Rudolf, P. R.; Martell, A. E.; Clearfield, A.; *Inorg. Chem.* (1989), **28**, 112.
- Martell, A. E.; *Mat. Chem. and Phys.*; (1993), **35**, 273.
- Sigman, S. D.; Mazunderm, A.; and Perrin D. M.; *Chem. Rev.* (1993), **93**, 2295.
- Andrés, A.; Aragón, J.; Bencini, A. Bianchi, A; Domenech, A; Fusi, V.; García, E; Paoletti, P. and Ramírez, J. A.; *Inorg. Chem.* (1993), **32**, 3418.
- Rosso, N.D.; Szpoganicz, B.; Martell, A. E.; *Inorg. Chim. Acta.* (1994), **227**, 49.
- Buker, U.; Allinger, N. L.; *Molecular Mechanics*, U. , ACS Monograph Series, N° 157, 199.
- Lehn, J. M.; Pine, S. H.; Watanabe, E.; Willard, A. K.; *J. Am. Chem. Soc.* (1977), **99**, 6766.
- Commarmond, J.; Plumere, P.; Lehn, J. M.; Angus, Y.; Louis, R.; Weiss, R.; Kahn, O.; Morgenstern-Badarau, I.; *J. Am. Chem. Soc.* (1982), **104**, 6330.
- Schwarzenbach, G.; Flaschka, H.; *Complexometric Titrations*; Meheun & Co.; London, (1969).
- Martell, A. E.; Motekaitis, R. J.; *Determination and Use of Stability Constants*; VCH Publishers: New York, (1992), 2nd Ed.
- Motekaitis, R. J.; Martell, A. E.; Lehn, J. M.; *Inorg. Chem.* (1982), **21**, 4253.
- Motekaitis, R. J.; Martell, A. E.; *Inorg. Chem.* (1992), **31**, 5534.