

Síntese e caracterização de um novo composto binuclear de manganês(II) de relevância bioinorgânica

Josane A. Lessa^{*} (IC)¹, Christiane Fernandes (PQ)¹, Adolfo Horn Jr (PQ)¹, Rodrigo R. Catharino (PQ)², Livia S. Eberlin (IC)², Marcos N. Eberlin (PQ)², Mario Benassi Neto (PG)² *josane@uenf.br*

1-LCQUI – UENF – Campos dos Goytacazes/RJ 2- Laboratório Thomson - IQ- UNICAMP- Campinas/SP

Palavras Chave: complexo de manganês (II), catalase, ESI-(+)-MS

Introdução

As catalases de manganês apresentam em seu sítio ativo uma estrutura binuclear constituída por dois centros de Mn(II) e atuam na degradação do peróxido de hidrogênio.^{1,2} O mecanismo pelo qual as catalases atuam não está completamente elucidado.³ Sendo assim, há muito interesse na síntese e caracterização de compostos de coordenação de manganês (II) de modo que os mesmos possam ser usados no estudo da decomposição do H₂O₂. Neste trabalho, relatamos a síntese e caracterização do complexo [Mn₂^{II}(HPCINOL)₂(NO₃)₃](NO₃)·0,25EtOH (**1**), o qual foi caracterizado por CHN, IV, voltametria diferencial de pulso e ESI-(+)-MS

Resultados e Discussão

O complexo [Mn₂^{II}(HPCINOL)₂(NO₃)₃](NO₃)·0,25 EtOH (**1**) foi obtido pela reação equimolar do ligante N,N-bis(2-piridilmetil)[(3-cloro)(2-hidroxi)]propilamina (HPCINOL)⁴ e de [Mn(II)(OH₂)₄](NO₃)₂ em etanol, sob refluxo, obtendo-se um material microcristalino de cor bege. Rendimento: 65 %.

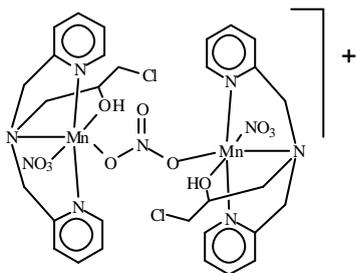
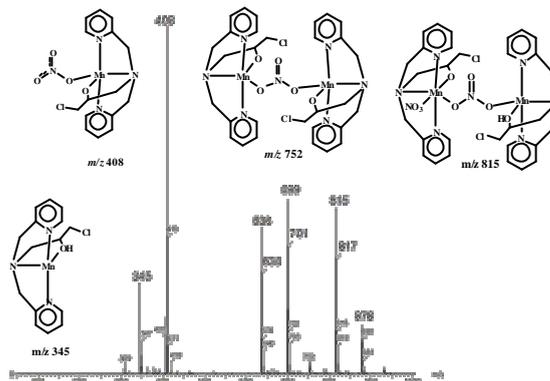


Figura 1. Proposta de estrutura para o cátion (**1**)⁺.

A análise elementar de CHN para o composto concorda com uma composição C_{30,5}H_{37,5}N₁₀O_{14,25}Cl₂Mn₂: Calc (Exp): C = 38,44% (38,50), H= 3,97 % (4,11), N= 14,70% (14,73%), condizente com a presença de dois íons Mn²⁺, quatro íons nitrato e duas moléculas do ligante HPCINOL. O espectro de IV apresenta as bandas típicas do ligante em 1606, 1573, 774 cm⁻¹ bem como muitas bandas intensas entre 1485 e 1302 cm⁻¹ atribuídas a presença de íons NO₃⁻ com simetrias locais distintas. Estudos eletroquímicos também indicam a presença de dois centros de Mn, tendo sido observado dois processos

redox *quasi*-reversíveis em 1,05 e 1,32 V vs ENH, atribuídos aos processos Mn(II)Mn(II)→Mn(III)Mn(II) e Mn(III)Mn(II) → Mn(III)Mn(III), respectivamente. Estudos por ESI-(+)-MS do composto revelam que o pico do íon molecular de *m/z* 878 corresponde a espécie química [Mn₂^{II}(HPCINOL)₂(NO₃)₃]⁺ apresentado na Figura 1. Íons de *m/z* 815 e 752 são formados pela perda sucessiva de duas moléculas de ácido nítrico, sendo condizentes com a presença de íons nitrato monodentados. A fragmentação da espécie binuclear origina os íons de *m/z* 408 e 345, (Figura 2), fato que concorda com a proposta da presença do grupo nitrato como ligante ponte.

Figura 2. Espectro de ESI/MS para o complexo (**1**), obtido em água/metanol (1:1) e propostas para as estruturas



dos fragmentos observados após ionização.

Conclusões

As caracterizações realizadas revelam a obtenção de um complexo binuclear de Mn(II). A utilização da técnica de ESI-(+)-MS foi decisiva na elucidação do modo de coordenação dos íons NO₃⁻ neste cátion. A presença de íons Mn(II) em (**1**) o elege como um composto de interesse para o estudo da atividade de catalase.

Agradecimentos

CNPq, FAPERJ, UENF, PRONEX, FAPESP.

¹ Pecoraro, V.L.; Baldwin, M. J. e Gelasco, A. *Chem. Rev.* **1994**, 94, 807.

² Dismukes, G. C. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2909.

³ Sieghahn, P. E. M. *Current Opinion in Chemical Biology*, **2002**, 6, 227.

⁴ Horn Jr., A.; Fernandes, C.; Bortoluzzi, A. J.; Vugman, N. V.;

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

Herbst, M. H. *J. Mol. Struct.* **2005**, 749, 96.