

Estudos potenciométricos e por ESI-(+)-MS de um novo complexo binuclear de níquel: busca por modelos sintéticos para a urease

Luciana Fim ^(IC)1, Christiane Fernandes (PQ)¹, Adolfo Horn Jr. (PQ)¹, Bruno Szpoganicz (PQ)², Marlon de S. Silva (PG)², Rodrigo Ramos Catharino (PQ)³, Livia Schiavinato Eberlin (IC)³, Marcos N. Eberlin (PQ)³, Mario Benassi Neto (PG)³ Ifim@uen.br

1- LCQUI- UENF- Campos dos Goytacazes/RJ 2- Departamento de Química- UFSC- Florianópolis/SC

3-Laboratório Thomson - IQ- UNICAMP- Campinas/SP

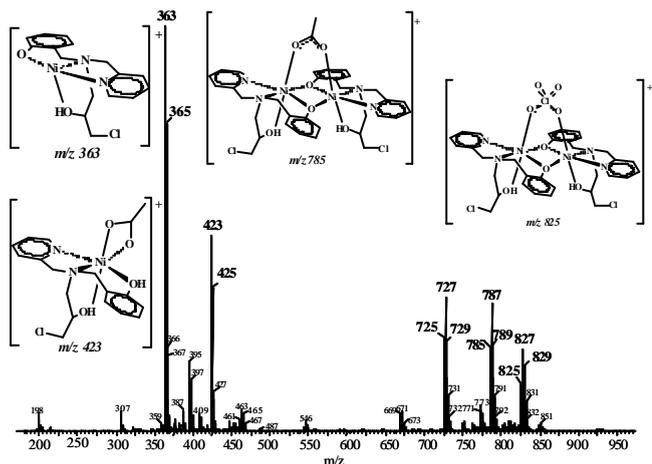
Palavras Chave: complexo de Ni(II), titulação potenciométrica, ESI-(+)-MS

Introdução

A urease é uma metaloenzima de níquel a qual catalisa a hidrólise da uréia em amônia e dióxido de carbono. ¹ Como ainda não há consenso sobre o mecanismo para a hidrólise da uréia, muitos complexos de níquel têm sido sintetizados com o objetivo de mimetizar o sítio ativo desta enzima ². Neste sentido, foi sintetizado o complexo binuclear de níquel $[\text{Ni}_2(\text{HBPCINOL})_2(\text{OAc})](\text{ClO}_4)$ (**1**), o qual foi previamente caracterizado por difração de raios X. Neste trabalho, são apresentados resultados do comportamento em solução deste complexo, obtidos por titulação potenciométrica e ESI-(+)-MS. O estudo em solução revela-se importante para futuras investigações da reatividade deste complexo frente a uréia.

Resultados e Discussão

O espectro de ESI-(+)-MS (Figura 1) indica a presença de quatro espécies distintas em solução, sendo duas espécies binucleares (m/z 785 e 825) e



duas mononucleares (m/z 423 e 363).

Figura 1. Espectro de ESI-(+)-MS para o íon (**1**⁺), obtido em água/metanol (1:1) e propostas de estrutura para os compostos presentes em solução.

Estudos potenciométricos para o complexo (**1**) indicam que a acidificação da solução contendo o 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

complexo promove a ruptura da unidade binuclear, originando complexos mononucleares de níquel, concordando com os estudos de ESI-(+)-MS (complexos A e B). Acima de pH 5,5 ocorre a formação do complexo $[\text{Ni}_2(\text{HBPCINOL})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (complexo C), o qual apresenta dois equilíbrios de protonação/desprotonação com pKas de 9,73 e 10,64, originando os complexos $[\text{Ni}_2(\text{HBPCINOL})(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]^+$ (complexo D) e $[\text{Ni}_2(\text{HBPCINOL})(\text{OH})_2]$ (complexo F).

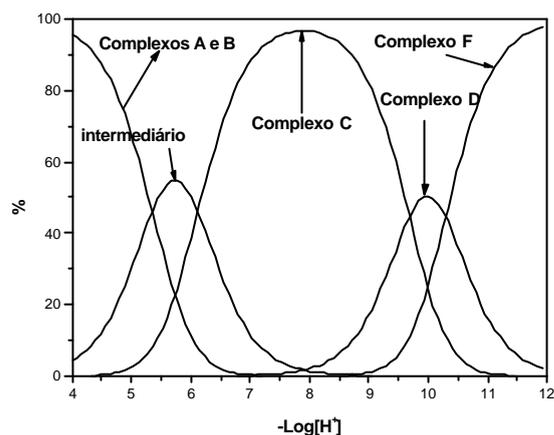


Figura 2. Concentração relativa dos complexos mononucleares e binucleares, como função do pH, calculadas a partir dos dados de titulação potenciométrica, obtidos em água/etanol (70:30).

Conclusões

A partir dos resultados obtidos por ESI-(+)-MS é possível confirmar a presença de espécies mononucleares e binucleares em solução. Resultados de titulação potenciométrica sugerem a formação da espécie $[\text{Ni}_2(\text{HBPCINOL})_2(\text{OH}_2)_2]^{2+}$ a qual, em pH > 9,0 gera espécies nucleofílicas, o que é de interesse no desenvolvimento de complexos sintéticos para a urease.

Agradecimentos

CNPq, FAPERJ, UENF, PRONEX, FAPESP.

¹ Barrios, A. M.; Lippard, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9172.

² Rudza, K.; Arif, A . M.; Berreau, L. M. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 7234.

³ Horn Jr, A.; Fim, L.; Bortoluzzi, A. J.; Szpoganicz, B.; Silva, M. S.; Novak, M.; Benassi Neto, M.; Eberlin, L. S.; Catharino, R. R.; Eberlin, M. N. e Fernandes, C. Artigo submetido ao *J. Mol. Struct.*, 12/2005.