

## Estudos dos equilíbrios de formação dos complexos ternários formados entre o BDBPH e o sistema Zn(II)-dipeptídeos. Hidrólise da glicilglicina.

Marlon de S. Silva<sup>1\*</sup>(PG), Bruno Szpoganicz<sup>1</sup>(PQ), Francielly R. Cesconeto<sup>1</sup>(IC), Thiago de Souza<sup>1</sup>(IC).  
\*marlonss@qmc.ufsc.br

1- Laboratório de Equilíbrio Químico, Departamento de Química, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC

Palavras Chave: Complexo Binuclear de zinco(II), Dipeptídeos, ESI-MS/MS.

### Introdução

Estudos de complexos macrocíclicos polinucleares de metais de transição representam uma importante ferramenta no estudo dos mecanismos que governam as interações do íon metálico e a ativação do substrato.<sup>1</sup> O reconhecimento que a realização de várias funções biológicas necessita de centros metálicos, tem dado um forte impulso ao estudo de complexos macrocíclicos como modelo desses sistemas. Nosso atual interesse está focado no reconhecimento molecular de dipeptídeos, por ligantes macrocíclicos, seus complexos metálicos e a hidrólise desses peptídeos promovida por esses complexos.<sup>2,4</sup> Foram realizados estudos de equilíbrio potenciométrico e cinéticos do ligante BDBPH (3, 6, 9, 17, 20, 23- hexaaza - 29 -30 -dihydroxy-13,27-dimethyl tricyclo [23, 3, 1, 1<sup>11,15</sup>] triaconta - 1 (28) , 11, 13, 15 (30),25-hexaene) na presença e ausência do íon metálico zinco(II), e dos peptídeos, glicilglicina, dl-alanil-dl-alanina e glicil-l-leucina. Os complexos ternários foram caracterizados por espectrometria de massa por eletrospray (ESI-MS e ESI-MS/MS).

### Resultados e Discussão

Através de titulações potenciométricas, as constantes de formação dos complexos binucleares de Zn(II) com os dipeptídeos ligados ao macrocíclico BDBPH foram determinadas e, a partir delas, calculou-se as curvas de distribuição de todas as espécies detectadas no sistema ternário, Fig. 1. Essas curvas são importantes e permitem identificar as possíveis espécies ativas para a reação de hidrólise do dipeptídeo que aparecem na faixa de pH 7-11. Com estes dados de equilíbrio, que foram confirmados pela espectrometria de massa por eletrospray (ESI-MS e ESI-MS/MS), pôde-se efetuar os estudos cinéticos das reações de hidrólise nestes valores de p[H], onde predominam espécies binucleares complexadas com o substrato. Os estudos cinéticos foram realizados em diferentes p[H] e incubados (70°C) por várias horas. O arranjo sugerido para o dipeptídeo na cavidade do complexo binuclear receptor, mostra o grupo amino coordenado ao íon metálico de um lado e o oxigênio carbonílico

da ligação peptídica coordenado ao outro íon, na cavidade do

macrocíclico. A ativação do grupo carbonila se dá pela coordenação com o íon Zn(II), favorecendo o ataque de um reagente nucleofílico, como o íon hidróxido.

Figura 1. Curva de distribuição das espécies do sistema LZn<sub>2</sub>GG em função de -Log[H<sup>+</sup>] à T = 25,0°C e μ = 0,10 molL<sup>-1</sup>(KCl).

### Conclusões

O complexo binuclear Zn(II)-BDBPH forma complexos ternários com os dipeptídeos glicilglicina e dl-alanil-dl-alanina. O grupo carboxilato aparece coordenado ao íon Zn(II) de um lado da cavidade do complexo binuclear e a carbonila da ligação peptídica é ativada pela coordenação do seu oxigênio ao outro íon metálico.

### Agradecimentos

CNPq, CAPES, UFAM, LNLS, UFSC.

<sup>1</sup> Bencini, A.; Bianchi, A.; Paoletti, P.; . *Coord. Chem. Rev.* **1986**, *120*, 51

*Sociedade Brasileira de Química ( SBQ)*

<sup>2</sup> Luiz, M. B.; Szpoganicz, B., *et al. Inorg. Chim. Acta.* **1997**, 287, 134

<sup>3</sup> Shangguan, G., Martell, A. E., *et al. Inorg. Chim. Acta.* **2000**, 299, 47.

<sup>4</sup> Martins, G.S.; Szpoganicz, B., *et al. Inorg. Chim. Acta.* **2004**, 357, 2261.