Síntese, propriedades estruturais e espectroscópicas de um novo complexo binuclear de Fe(III)Cd(II) como modelo para as PAPs

Fernando R. Xavier(PG)*, Rosely A. Peralta (PQ), Adailton J. Bortoluzzi (PQ) e Ademir Neves (PQ)

*Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Química, Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia – 88040-900, Florianópolis – SC, Brasil. *xavier@qmc.ufsc.br*

Palavras Chave: *Bioinorgânica, complexos modelo, PAPs.*

Introdução

As fosfatases ácidas púrpuras (PAPs) são metaloenzimas binucleares que apresentam sítios ativos com configuração $M^{II}Fe^{III}$ (onde M^{II} pode ser Fe, Mn ou Zn). Essas enzimas são capazes de catalisar a hidrólise de ésteres e anidridos do ácido fosfórico dentro de uma faixa de pH de 4 a 7.[1] Embora ambos os metais pareçam essenciais durante o processo catalítico, seus papéis individuais não são, até o presente momento, totalmente esclarecidos. Neste sentido, diversos estudos envolvendo a substituição do Fe^{III} por Al, Ga, In e M^{II} por Co, Cu, Cd, Hg têm sido reportados na literatura.[2,3] Neste trabalho é reportada a síntese, caracterização estrutural preliminar por difratometria de raios-X e estudos espectroscópicos do complexo $[Cd^{II}Fe^{III}(bpbpmp)(\mu\text{-}OAc)_2]ClO_4\ H_2O$ **(1)** como análogo sintético para as PAPs metalo-substituídas.

Resultados e Discussão

O complexo **1** foi sintetizado adicionando-se à uma solução metanólica de 0,5 mmol de ligante $H_2BPBPMP$[4] 0,5 mmol de $Cd(NO_3)_2.4H_2O$ onde em seguida foi gotejado lentamente uma solução metanólica de $Fe^{III}(ClO_4)_3.9H_2O$ (0,5 mmol) e acetato de sódio (1 mmol), resultando em uma solução púrpura intensa. A recristalização de **1**, em metanol possibilitou a obtenção de monocristais púrpura adequados à análise por difratometria de raios X (Figura 1).

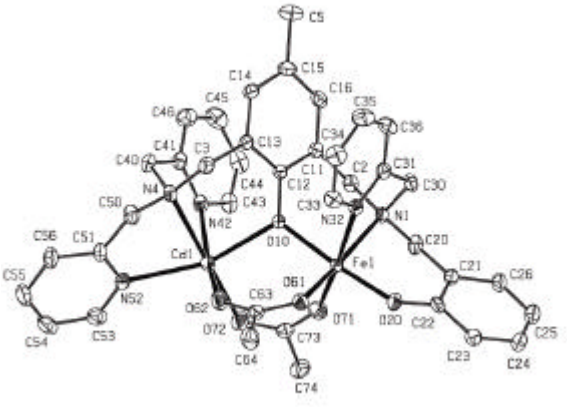

Figura 1. Configuração estrutural de **1**.

De acordo com o pré-refinamento dos dados cristalográficos, constatou-se que **1** cristaliza sob um sistema monoclínico com grupo espacial $P2_1/n$. As dimensões (Å) da cela unitária são: a = 15,283; b = 12,591; c = 20,849 com β = 90,32º; V = 4012,0 $Å^3$. Os dois centros metálicos ($Fe^{III}Cd^{II}$) estão ponteados pelo oxigênio fenólico (O10) proveniente do ligante e por dois acetatos exógenos. A esfera de coordenação do centro Fe1 é completada por dois nitrogênios, N1 e N32, e por um oxigênio do grupo fenolato terminal O20. O ambiente de coordenação do centro Cd1 é completado pelos nitrogênios N4, N42 e N52. O espectro eletrônico de **1** apresenta duas bandas de absorção, sendo uma centrada em 533nm (ε = 3078 $L.mol^{-1}cm^{-1}$) atribuída a um processo de TCLM proveniente dos orbitais $p\pi_{fenolato} \rightarrow d\pi^*$ do íon Fe^{III}, e um segundo processo de TCLM ocorre 332nm (ε = 4113 $L.mol^{-1}cm^{-1}$), envolvendo os orbitais $p\pi_{fenolato} \rightarrow d\sigma^*$ do íon Fe^{III}.[3] A espectroscopia na região do infravermelho (KBr) apresenta as seguintes bandas : 1607, 1559, 1478, 1420, [$\nu_{(C=C)ph}$, $\nu_{(C=N)py}$, $\nu_{(C\text{-}O)acetato}$]; 1291, 1260 [$\nu_{(C\text{-}O)ph}$]; 1092 [$\nu_{(Cl\text{-}O)}$ ClO_4^-]. Estudos de eletroquímicos de **1** a temperatura ambiente em uma solução de CH_3CN contendo 0,1 $mol.L^{-1}$ de $TBAPF_6$ como eletrólito de suporte sob atmosfera de argônio apresentou um processo *quasi*-reversível relativo ao par redox $Fe^{III/II}$ em –0,47 V *vs.* ENH. Em comparação com seu análogo estrutural $Fe^{III}Zn^{II}$ [4] (-0,51 V *vs.* ENH), **1** apresentou-se anodicamente deslocado.

Conclusões

Um novo complexo heterobinuclear $Fe^{III}Cd^{II}$ foi sintetizado, caracterizado via cristalografia e espectroscopicamente e, apresentou analogia estrutural a complexos já estudados[2,4]; **1** apresenta-se promissor como modelo para as PAPs metalo-substituídas.

Agradecimentos

CNPq e DQ-UFSC

[1] Schenk, G.; et al. *PNAS*. **2005**, 102, nº 2, 273-278.
[2] (a) Merkx, M.; Averill, B. *Biochemistry*. **1998**, 37 8490. (b) Twichett, M. B.; et al. *Inorg. Chem*. **2002,** 41, 5787.
[3] Xavier, F. R.; Dissertação de Mestrado, UFSC, **2006**.
[4] Lanznaster, M.; et. al. *Inorg. Chem* . **2002**, 41, 5641.