

Síntese, Caracterização e Reatividade do Complexo $[Fe^{III}Zn^{II}(bpbmp-CH_3)(m-OH)(H_2O)](ClO_4)_2$

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

rosely@qmc.ufsc.br

Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Química, Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia, Campus Universitário, Trindade, Florianópolis – SC, CEP 88040-900

Palavras Chave: PAPs, Complexo Binuclear,, Biomimético Sintético

Introdução

As fosfatases ácidas púrpuras (PAPs) são metaloenzimas que catalisam a hidrólise de uma ampla faixa de ésteres de fosfato e anidridos. As PAPs isoladas de plantas apresentam sítios heterobimetálicos, como FeMn e FeZn. O papel das PAPs, no entanto, permanece desconhecido. Sabe-se que estão envolvidas na degradação de eritrócitos velhos, no transporte de ferro em fetos de suínos, bem como na decomposição da matriz óssea.¹ Neste sentido apresenta-se no presente trabalho, a síntese e a caracterização de um novo complexo heterobimetálico de com o ligante $H_2bpbmp-CH_3$.

Resultados e Discussão

O complexo **1** foi sintetizado conforme descrito a seguir: À uma solução metanólica, contendo 1 mmol do ligante $H_2bpbmp-CH_3$, adicionou-se 1 mmol de $Zn(ClO_4)_2$. Em seguida adicionou-se, gota a gota, uma solução metanólica, contendo 1 mmol $Fe(ClO_4)_3$. Após 10 minutos acrescentou-se 1 mmol de $NaClO_4$ e 1,5 mL de uma solução 1 mol.L^{-1} de $NaOH$. Houve a formação de um precipitado azul, o qual foi filtrado e lavado com éter etílico gelado. Monocristais adequados para resolução da estrutura foram obtidos em acetonitrila/acetona. (Figura 1).
CHN calc/enc C, 43,88/42,71; H, 4,53/4,27; N, 7,31/7,34%. IV (KBr), em cm^{-1} : ν (OH) 3426; ν (C-H_{ar} e C-H_{alif}) 3039-2861; ν (C=N e C=C), 1610-1437; ν (C-O) 1276; ν (Cl-O) 1097; δ (C-H_{ar}) 767.

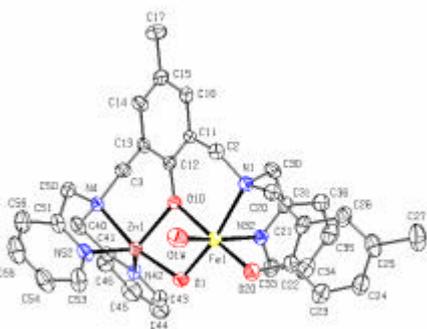


Figura 1 Estrutura de **1**.

Ao centro de Fe(III) estão coordenados os átomos de nitrogênio provenientes da amina terciária e da piridina. A coordenação N_2O_4 é completada pelos átomos de oxigênio provenientes da ponte fenolato, da ponte exógena hidróxido, do fenolato terminal, além de uma molécula de água. O centro de Zn(II) está pentacoordenado com uma geometria de bipirâmide trigonal distorcida. Nas posições axiais estão o oxigênio da ponte hidróxido, e o nitrogênio da amina terciária. No plano equatorial estão coordenados os átomos de nitrogênio piridínicos além do átomo de oxigênio da ponte fenolato. Estudos do efeito do pH sobre a atividade catalítica de **1** na reação de hidrólise do 2,4-bdnpp (bis-2,4-dinitrofenilfosfato), visando a determinação do pH de atividade máxima. A dependência da velocidade da reação de hidrólise com a concentração do substrato catalisada por **1** também foi avaliada, fornecendo os seguintes parâmetros cinéticos: $K_M=5,16 \times 10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$; $k_{cat}=9,74 \times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$.

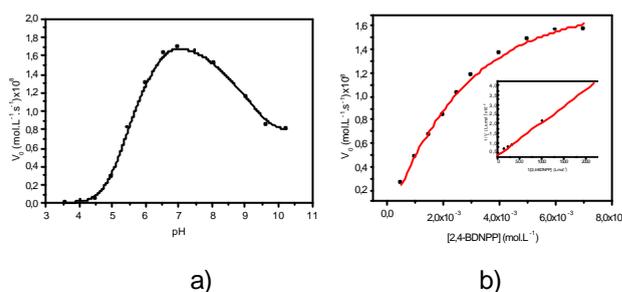


Figura 2 a) Efeito de pH na hidrólise do 2,4-bdnpp. b) Dependência da velocidade de reação do 2,4-bdnpp com a concentração do substrato para **1**.

Conclusões

O complexo **1** é um modelo estrutural para a kbPAP contendo apenas um grupo fenolato terminal, uma ponte hidróxido e uma molécula de água ligada ao sítio de Fe(III). **1** apresentou um fator catalítico de 5200 vezes a reação de hidrólise não catalisada.

Agradecimentos

CNPq, UFSC.

¹ Mitic, N; Smith, S. J.; Neves, A.; Guddat, L.W.; Gahan, L.; Schenck, G. *Chem. Rev.* **2006**,106(8),3338.