

Síntese de um Novo Complexo Fe(III)Zn(II) Modelo para as Fosfatases Ácidas Púrpuras com Ligante Contendo o Grupo AAZ

Rafael Jovito Souza (PG), Maressa Dolzan (IC), Ademir Neves(PQ)

Laboratório de Química Bioinorgânica e Cristalografia, Departamento de Química, UFSC, Campus Universitário, Trindade, 88040-900 Florianópolis, SC. *rjovito@yahoo.com.br

Palavras Chave: ligantes não-simétricos, complexos binucleares, PAP's, AAZ.

Introdução

Complexos de metais de transição com ligantes binucleantes têm sido descritos como modelos para o sítio ativo de inúmeras metaloenzimas. As fosfatases ácidas púrpuras (PAP's) são metaloenzimas da classe das hidrolases que, *in vitro*, catalisam a hidrólise de ésteres de fosfato.¹ Essas apresentam um sítio ativo binuclear, com conteúdo metálico variável, contendo um átomo de Fe^{III} e um outro metal M^I = Fe, Zn ou Mn, ponteados por um grupo hidróxido, motivo estrutural este que só pode ser conseguido se a coordenação do ligante em torno dos centros metálicos for facial.¹ Neste trabalho foi utilizada a triamina de coordenação facial 6-amino-6-metilperhydro-1,4-diazepina como braço pendente de um ligante binucleante (H₂AAZBPMP²) e de um novo complexo Fe^{III}(μ-OH)Zn^{II}, modelo para o sítio ativo das PAP's.

Resultados e Discussão

O ligante H₂AAZBPMP foi sintetizado de acordo com o esquema mostrado na Figura 1.²

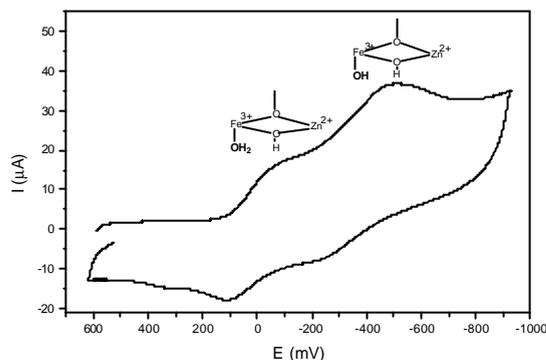


Figura 1. Esquema de síntese para o ligante H₂AAZBPMP.

O complexo **1** foi sintetizado pela adição, gota a gota, de 0,5 mmol de Fe(ClO₄)₃·9H₂O dissolvido em 40 mL de acetonitrila sobre uma solução contendo 0,5 mmol do ligante e 0,5 mmol de Zn(ClO₄)₂·6H₂O em 20 mL de acetonitrila. Acrescentou-se então, 1,5 mL de NaOH 1,0 mol.L⁻¹, obtendo-se um precipitado púrpura após dois dias.

No espectro no infravermelho a ausência de bandas referentes ao grupo acetato é a única diferença notável encontrada entre **1** e o composto similar com ponte acetato e o mesmo ligante já publicado.² Já a comparação entre os espectros eletrônicos em acetonitrila mostrou uma diferença de apenas 4 nm entre os máximos de absorção para a banda referente à transferência de carga ligante? Fe^{III} (complexo **1** = 498nm; complexo acetato = 494nm), o que é reflexo da semelhança entre os ambientes de coordenação. O voltamograma cíclico de **1** revelou

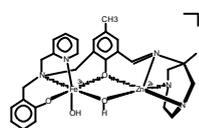
dois processos redox, com E_{1/2} = 9 mV e -347 mV vs NHE, em uma faixa de pH entre 4 e 7, atribuídas às espécies aquo e hidróxido respectivamente. A existência de dois sinais se deve ao equilíbrio entre as espécies aquo e hidróxido, típicas de complexos Fe^{III}(m-OH)Zn^{II}.³ Com a elevação do pH da solução há um aumento na intensidade do sinal mais negativo (espécie hidróxido) e redução da intensidade da corrente da espécie aquo, mostrando claramente o equilíbrio das espécies. Infelizmente, houve precipitação do complexo em pH>7,0, o que impediu



a obtenção de um voltamograma com uma única onda da espécie hidróxido.

Figura 2 – Voltametria cíclica em etanol/água 70:30 a 500mv.s⁻¹ em pH = 6,7. μ = 0,01 mol.L⁻¹ de LiClO₄. Eletrodos: referência Ag/Ag⁺; trabalho Carbono vítreo.

As semelhanças do composto sintetizado com o



seu similar com ponte acetato já publicado² são consistentes com a proposta de estrutura apresentada na figura 2.

Figura 3 – Estrutura proposta para o cátion complexo **1**.

Conclusões

Um novo complexo assimétrico binuclear Fe^{III}(μ-OH)Zn^{II} foi sintetizado e caracterizado, apresentando grande potencial para a modelagem do sítio ativo e reatividade das PAP's.

Agradecimentos

Ao CNPq

¹ Mitic, N *et al. Chemical. Reviews* **2006**,106,3338

² Peralta R.A. *et al. Inorganic Chemistry* **2005**, v. 44, p. 7690

³ Lanznaster M. *Tese de Doutorado* **2003**