

Complexos de Fe(III) e O=V(IV) com o ligante H₃bimeten. Um estudo comparativo.

Stela Maris de Moraes Romanowski^{*1} (PQ), Ademir Neves² (PQ) e Antonio Sálvio Mangrich¹ (PQ)
stela@quimica.ufpr.br

¹Departamento de Química, UFPR, Centro Politécnico, C.P 19081, CEP 81531-990, Curitiba, Paraná.

²Departamento de Química, UFSC, CEP 88040-900, Florianópolis, Santa Catarina.

Palavras Chave: complexos de oxo-vanádio(IV) e ferro(III), transferrinas, propriedades espectroscópicas e redox.

Introdução

O uso de grupos fenólicos e imidazólicos na projeção de ligantes N,O-doadores, tenta imitar os resíduos de tirosina e de histidina que são ligantes biologicamente relevantes e que desempenham um papel importante em várias metaloproteínas, tal como a transferrina. A transferrina é uma denominação dada a uma classe de glicoproteínas contendo ferro, vanádio e outros metais. Esta proteína é encontrada no plasma sanguíneo de muitos vertebrados (sorotransferrina), no leite humano (lactoferrina) e na clara de ovo (ovotransferrina ou conalbumina). É responsável pelo controle da concentração de ferro no sangue (agente bacteriostático) e, pelo seu transporte de sítios de armazenagem para sítios de utilização, onde serve como fonte de ferro para a síntese da hemoglobina. Tem sido proposto que o transporte de vanádio, em organismos superiores, é realizado pelas transferrinas [V(tf)]^{1,2}. Para compreender o papel biológico do ferro e do vanádio nesta proteína, apresentamos nesse trabalho a síntese, caracterização e a comparação de propriedades dos complexos de ferro(III) e oxo-vanádio(IV)³, obtidos com o ligante assimétrico H₃bimeten: N,N'-bis(2-hidroxibenzil)-N-(2-metil-1-imidazol)-N'-(2-hidroxi)etil etilenodiamina.

Resultados e Discussão

As sínteses dos compostos de coordenação de ferro(III) e de oxo-vanádio (IV) com o ligante H₃bimeten foram realizadas com sal de ferro e de vanádio nestes estados de oxidação, o Fe(ClO₄)₃·9H₂O e o VOSO₄·H₂O. Nas sínteses, a adição de uma solução metanólica do ligante e de trietilamina a uma solução metanólica contendo o sal do metal, formou imediatamente soluções de coloração intensa com precipitados microcristalinos coloridos (púrpura escuro e lilás, respectivamente). Os compostos de coordenação [Fe^{III}(bimeten)] (1) e [O=V^{IV}(Hbimeten)]³ (2) obtidos foram caracterizados por infravermelho, condutividade molar, análise de CHN, espectroscopia eletrônica, voltametria cíclica e espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica. O espectro eletrônico do [Fe^{III}(bimeten)], realizado em DMF,

apresenta duas bandas na região do visível, com elevados coeficientes de

absortividade molar [$\lambda_{\max}(\text{nm})/\epsilon(\text{mol}^{-1} \cdot \text{L}\cdot\text{cm}^{-1})$: 439 (11.053) e 286 (33.143), as quais são atribuídas a processos de transferência de carga do tipo ligante→metal (TCLM). Já para o composto (2) são observadas três bandas em $\lambda_{\max}(\text{nm})/\epsilon(\text{mol}^{-1} \cdot \text{L}\cdot\text{cm}^{-1})$: 87(150); 533(191) e 441(252), atribuídas às transições $d_{xy} \rightarrow d_{xz,yz}$, $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ e $d_{xy} \rightarrow d_z^2$ do vanádio em uma simetria C_{4v}. O espectro de RPE em banda X do composto [Fe^{III}(bimeten)], foi registrado em solução congelada de DMF, à temperatura de 77 K e é caracterizado por um sinal bem resolvido em $g \cong 4.3$ e outro menos intenso em $g \cong 9.0$, que correspondem a um centro de ferro (III) alto spin (S=5/2) em um ambiente de máxima rombicidade (E/D=0,33). Os parâmetros Hamiltonianos obtidos do espectro do composto (2) demonstram que a distorção da estrutura pseudoaxial (parâmetros $g_x = 1,9799$ e $g_y = 1,9789$, muito similares) observada neste composto, está de acordo com os dados do espectro de absorção eletrônica (três transições d-d). A eletroquímica do complexo [Fe^{III}(bimeten)] mostrou que seu potencial redox (E_{1/2}= -0,573 V vs. ENH) é muito similar ao potencial redox das transferrinas (E_{1/2}= -0,52 V vs. ENH), o que o elege como um bom modelo para tais propriedades da proteína. A eletroquímica do complexo (2), através de voltametria cíclica, apresenta uma onda quase reversível (E_{1/2} = 0,177 V x ENH), a qual é atribuída ao processo de transferência de um elétron no acoplamento [OV^{IV}(Hbimeten)] - 1e⁻ ⇌ [OV^V(Hbimeten)]⁺.

Conclusões

Os compostos de coordenação [Fe^{III}(bimeten)] e [O=V^{IV}(Hbimeten)] apresentam propriedades de RPE e cromofóricas similares às das respectivas transferrinas, sendo que o composto (1) apresenta ainda, propriedades redox semelhantes à da proteína. Assim, o complexo (1) pode ser considerado um modelo melhor para a transferrina.

Agradecimentos

UFPR, UFSC, CNPq.

¹ Chasteen, N. D.; in Metal ions in biological systems, IN: H. Sigel (Ed.), **1995**, Vol 31, p.231

² Rehder, D.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 148.

³ Neves, A.; Romanowski, S.M.deM.; Bortoluzzi, A.J.; Mangrich, A.S.; *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, 313, 137.