

Reatividade do complexo [Ni(acac)₂] em meio aquoso básico

Maria da Graça M.B. Martin^{*1} (PG), Fábio S. Nunes¹ (PQ), Manfredo Hörner² (PQ). *mgmartin@ufpr.br*

1. Dep. de Química, UFPR, Centro Politécnico, Curitiba, PR, Brasil, CEP 81531-990. 2. UFSM, Santa Maria, RS

Palavras Chave: modelo funcional, dioxigenase, complexo de níquel.

Introdução

Dioxigenases contendo metal catalisam a quebra da ligação C-C com a incorporação de ambos os átomos de oxigênio do O₂ em um ou dois substratos. Straganz e colaboradores¹, vem estudando a enzima Dke1 que realiza esse processo e contém ferro num grupo não-heme. A única enzima contendo níquel que catalisa esse tipo de processo e com liberação de CO é a dioxigenase acirredutona, ARD. Berreau e colaboradores², sintetizaram o que seria o primeiro modelo funcional do sítio ativo da ARD. Esse complexo modelo é reativo na presença de 1 equivalente de base e O₂, gerando produtos consistentes com a reação do tipo ARD. Nesse trabalho será discutido a reatividade do complexo [Ni(acac)₂]_(aq) (acac = acetilacetato) na presença de O₂ e etilenodiamina (en), em que foi observada a quebra da ligação C-C com formação de acetato.

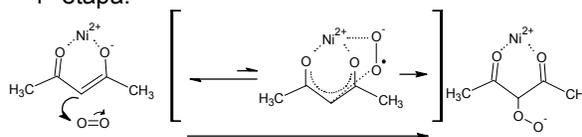
Resultados e Discussão

A reação de [Ni(acac)₂]_(aq) 5.10⁻³ mol.L⁻¹ e en (proporção de 1:3) em meio aquoso na presença de O₂ e de NH₄PF₆ levou à formação de [Ni(en)₂(CH₃CO₂)]PF₆ (**1**). A reação foi monitorada pelo desaparecimento da banda no espectro eletrônico em 298 nm, com pH entre 9-10. Essa banda foi atribuída a uma transição π-π* entre orbitais moleculares do ligante acac. O composto (**1**) contendo acetato foi obtido com rendimento de até 21% e não se forma quando a síntese é conduzida sob atmosfera de argônio, demonstrando assim a necessidade de oxigênio molecular. An. El. para (**1**): Calc.(%): C,18,81; H,4,96; N,14,63. Enc. (%): C,19,09; H,4,60; N,14,12. IV: ν_{as}(COO⁻) 1596 cm⁻¹, ν_s(COO⁻) 1450 cm⁻¹. A estrutura cristalina de (**1**) é monoclinica, grupo espacial P4₁2₁2₁ (complexo quiral) e exibe as seguintes principais distâncias e ângulos de ligação: O-Ni: 2,155Å, N-Ni: 2,087-2,091Å, (O-C-O): 120.8°. Realizou-se dois testes para verificar a influência do metal de transição. No primeiro, Na(acac) foi submetido a refluxo em meio aquoso. Observou-se deslocamento da banda de 292 nm para 278 nm, atribuída ao ligante acac protonado³. No segundo teste, estavam presentes o Na(acac) e en e observou-se o desaparecimento da banda em 298 nm, porém, não foi observada a presença de acetato no produto da reação.

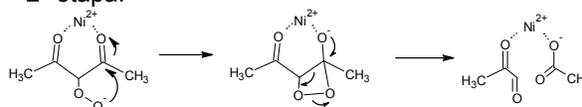
32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Inicialmente a proposta para a formação de acetato foi baseada na condensação reversa de Claisen (retro-Claisen)⁴. Entretanto, a observação da influência do O₂ e o fato do acac se comportar como ácido de Brønsted⁵ levaram à proposta de um mecanismo semelhante ao proposto para as dioxigenases¹ como mostra o Esquema 1.

1ª etapa:



2ª etapa:



Esquema 1. Proposta de formação do ligante acetato.

A presença da espécie O₂⁻ no meio de reação é possível segundo Bard e colaboradores⁶ que mostraram a dependência da redução do O₂ com o pH do meio. A espécie O₂⁻ é favorecida termodinamicamente em meio básico segundo o equilíbrio: 2 O₂⁻ + H₂O = O₂ + HO₂⁻ + OH⁻.

Conclusões

A reação entre [Ni(acac)₂]_(aq) e etilenodiamina curiosamente conduziu à formação do complexo [Ni(en)₂(CH₃CO₂)]PF₆ (**1**). A formação de acetato a partir do acetilacetato em meio básico e com a dependência de dioxigênio requer a presença do íon de metal de transição. A reação proposta sugere que esse sistema se comporta como modelo de dioxigenase, apresentando mecanismo semelhante.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, UFPR

1. Straganz, G.D., Nidetzky, B., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 12306.
2. Szajna, E., Arif, A.M., Berreau, L.M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 17186.
3. Cotton, F.A., Holm, R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80, 5658.
4. Urrutigoity, M.; Cecutti, C.; Senocq, F.; Gorrichon, J.P.; Geizes, A. *Inorg. Chim. Acta*, **1996**, 248, 15.
5. Fukuda, Y.; Ishige, M.; Kuroda, K.; Sone, K.; Suzuki, Y.; Yano, S.; Yoshikawa, S. *Chem. Lett.*, **1981**, 1699.
6. Zhang, C., Fan, F.-R., Bard, A.J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 177.