Bis(1-hidroxi-2(1H)-piridinationato-O,S)dioxomolibdênio(VI): Potencial Modelo para Oxotransferases.

Rafaela Bernardo Provazi Pesci (IC)[1], Fábio Batista do Nascimento (PG)[2], Alzir Azevedo Batista (PQ)[2] e Victor Marcelo Deflon (PQ)[1,*]. * deflon@iqsc.usp.br

[1]*Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos (SP).*
[2]*Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos (SP).*

Palavras Chave: *dioxomolbdênio(VI), 2-mercaptopiridina N-óxido, oxotransferases*

Introdução

O molibdênio é um elemento traço essencial à vida e pode ser encontrado em praticamente toda a biosfera. Presente no cofator da enzima nitrogenase, é responsável pela redução da molécula de N_2 e sua fixação na crosta terrestre. Em enzimas oxotransferases, promove reações de transferência de um átomo de oxigênio. Bis(quelato)complexos de molibdênio com ligantes N,O-; N,S- e O,S-doadores consistem em potenciais mimetizadores de tais enzimas.[1]

A formação de um bis(quelato)complexo de dioxomolibdênio com 2-mercaptopiridina *N*-óxido (Hmpo) em $(n\text{-}Bu_4N)_2[MoO_2(mpo)_2]\cdot Mo_4O_8(\mu\text{-}O)_2(\mu_3\text{-}O)_2(2mpo)_2]$, formado pela reação deste ligante com $(n\text{-}Bu_4N)_4[Mo_8O_{26}]$ está comprovada.[2]

Este trabalho consiste na síntese e caracterização do complexo $[MoO_2(mpo)_2]$, utilizando $[MoO_2(acac)_2]$ como precursor.

Resultados e Discussão

. O complexo $[MoO_2(mpo)_2]$ foi obtido com um rendimento de 57% como um sólido amarelo a partir de uma reação estequiométrica de $[MoO_2(acac)_2]$ e Hmpo em proporção 1:2 em acetonitrila. O composto foi devidamente caracterizado por espectroscopia vibracional e eletrônica, voltametria cíclica e de pulso diferencial, ^{1}H- e ^{13}C-RMN e análise elementar.

Tabela 1- Resultados da análise elementar

	Calculado (%)	Observado (%)
C	31,58	31,20
H	2,10	2,36
N	7,36	7,31
S	16,84	17,77

No espectro de IV do complexo aparecem duas bandas fortes referentes à ν(Mo=O), em 948 e 883 cm^{-1}, com um abaixamento de freqüência com relação ao precursor: 934 e 905 cm^{-1} respectivamente, indicando a formação do novo complexo. A Tabela 2 mostra outros valores de absorção que comprovam a coordenação do ligante.

Tabela 2- Valores de absorção obtidos na região do infravermelho utilizando pastilhas de KBr (cm^{-1})

Atribuição	*$[MoO_2(mpo)_2]$*	*Hmpo*
ν(NO)	*1239*	*1259*
ν(C=C) e ν(C=N)	*1595 / 1584*	*1595/ 1565*
χ(C-H)	*757 / 713*	*745 / 707*
ν(C-S)	*1105*	*1134*

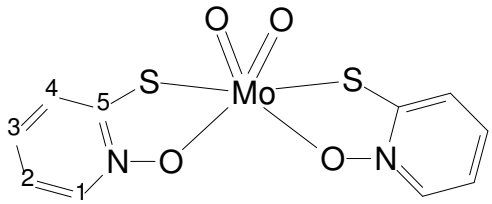

Figura 1. *Estrutura proposta para $[MoO_2(mpo)_2]$.*

Tabela 3. Deslocamentos químicos observados nos espectros de ^{1}H- (200 MHz) e ^{13}C–RMN, em DMSO.

δ (ppm) - ^{13}C		*δ (ppm) – ^{1}H*	
C1	138,07	**C1-H**	8,56- 8,52
C2	121,68	**C2-H**	7,36- 7,28
C3	133,25	**C3-H**	7,71- 7,63
C4	127,26	**C4-H**	7,88- 7,84
C5	152,99		

Conclusões

Obteve-se um composto estável ao ar de dioxomolibdênio (VI) utilizando-se a 2-mercaptopiridina-N-óxido como agente complexante. O complexo apresenta-se como um ótimo modelo para estudo visando o mimetismo de enzimas de molibdênio oxotransferases, em continuidade a este trabalho.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq, CAPES e USP

[1]Lippard,J.S.; Berg, M.J.; "Principles of Bioinorganic Chemistry"; University Science Books, **1994**, p.318-322.
[2]Liang, H.; Chen, Z.; Hu, R; Yu,Q; Zhou, Z.; Zhou, X.; *Trans. Met. Chem.*. **2002**, *27, 102- 104.*