

Síntese e caracterização de um novo complexo de zinco(II) com formação de espécie metalo-fenoxil: modelo para Galactose Oxidase

Geziel R. Andrade*¹ (IC), Lis R. V. Favarin¹ (IC), Natália A. Cabeza¹ (IC), Ademir Neves² (PQ), Ademir dos Anjos¹ (PQ). E-mail: gezielthobe@hotmail.com.

¹CPTREN, Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, Rua Emilio Mascoli, 275, CEP 79950-000, Naviraí/MS.

²LABINC, Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Trindade, CEP88040-900, Florianópolis/SC.

Palavras Chaves: complexo modelo, caracterização físico-química, radical fenoxil.

Introdução

A enzima Galactose Oxidase (GAO) é um dos sistemas metalo-radicalares mais bem caracterizados. Seu sítio ativo contém um íon metálico Cu(II) apresentando a forma de uma pirâmide de base quadrada, onde o radical fenoxil é formado a partir do oxigênio fenolato coordenado equatorialmente.¹ Muitos complexos são citados como modelos para GAO, vários destes contendo um íon metálico diferente da enzima, como é o caso do Zn(II). Complexos de zinco(II) geralmente são usados em estudos de radicais, uma vez que, estes são inertes em uma ampla faixa de potencial redox, silenciosos por RPE e não apresentam transições no espectro eletrônico.²

Portanto, o objetivo deste trabalho foi a síntese e caracterização de um complexo mononuclear de zinco(II) como modelo biomimético para a GAO, utilizando-se um ligante multidentado N,O-doador contendo grupos *tert*-butil nas posições *orto* e *para* aos oxigênios fenólicos, o que permite a formação e estabilização de radicais fenoxil. Isto foi comprovado através de oxidação eletroquímica.

Resultados e Discussão

O complexo foi obtido pela reação estequiométrica (1:1) entre o ligante e o sal $Zn(NO_3)_2$, com subsequente substituição do contra íon NO_3^- por ClO_4^- . Após seu isolamento como micro-cristais, foi devidamente caracterizado por espectroscopia no infravermelho (IV), análise elementar de CHN e eletroquímica (onda quadrada). Análise elementar de CHN calculada para $ZnC_{45}H_{63}N_4O_2 \cdot ClO_4$, MM = 856,85 g mol⁻¹, C = 63,08; H = 7,41; N = 6,54 %. Encontrada: C = 62,92; H = 7,53; N = 6,72 %. IV (KBr), em cm⁻¹: 3400-3300 (ν_{O-H}); 2957 (ν_{C-H} , *tert*-butil); 1609-1442 ($\nu_{C=N,C=C}$, aromáticos); 1390 (δ_{O-H} , fenol); 1362 (δ_{C-H} , *tert*-butil); 1239 (ν_{C-O} , fenol); 1092 (ν_{Cl-O} , ClO_4^-); 870 (δ_{C-H} , aromáticos); 767 (δ_{C-H} , piridina).

A análise elementar de CHN mostra que o complexo obtido a partir do ligante foi isolado como um cátion complexo. As principais bandas do ligante foram verificadas no espectro de IV do complexo, com pequenas diferenças devido o ambiente de coordenação. Uma diferença acentuada se deve a presença de uma banda forte em 1092 cm⁻¹, que corresponde ao contra-íon perclorato (ClO_4^-). Dessa

34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

forma, os resultados de IV e CHN permitem afirmar que apenas um dos dois oxigênios fenólicos do ligante encontra-se desprotonado. Portanto, sugere-se que o complexo mononuclear de zinco(II) apresenta uma geometria octaédrica com um fenolato coordenado equatorialmente e um fenol coordenado na posição axial (Figura 1a), semelhante ao sítio ativo da GAO.

A voltametria de onda quadrada mostrou um processo redox (Figura 1b) com um potencial ($E_{1/2}$) de 414 mV vs. Fc^+/Fc ($E_{1/2} = 385$ mV vs. Ag/Ag^+). Como o íon Zn(II) é inerte eletroquimicamente nessa faixa de potencial, acredita-se que o processo redox é centrado somente no ligante, com concomitante formação de um radical fenoxil, sendo um processo reversível e também estável (pelo menos no tempo de análise).

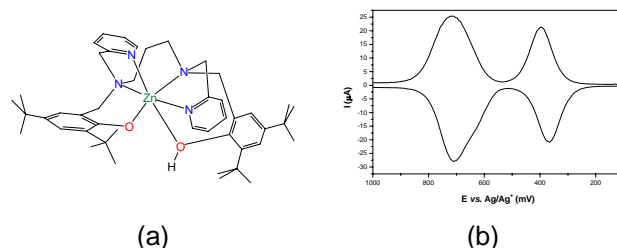


Figura 1. a) Estrutura proposta para o complexo de zinco(II). b) Voltamograma do complexo mostrando a esquerda o par redox $ArO/ArO\cdot$ e a direita o par redox Fc^+/Fc .

Conclusões

Como verificado, o complexo de zinco(II) apresenta uma singular estrutura, a partir do qual pode ser produzido eletroquimicamente (solução) um radical fenoxil, que devidamente caracterizado pode ser útil na compreensão da reatividade de radicais em sistemas biológicos, sendo relevante no contexto de biomimetizar o sítio ativo da enzima galactose oxidase.

Agradecimentos

PIBIC/UEMS, FUNDECT, LABINC/UFSC

¹ Thomas, F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 17, 2379 e referências citadas.

² dos Anjos, A.; Neves, A. et. al. *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, 358, 3106.