

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM NOVO COMPLEXO MONONUCLEAR DE ZINCO(II) E A FORMAÇÃO DE ESPÉCIE METALO-FENOXIL

Geziel Rodrigues de Andrade¹, Ademir dos Anjos², Lis Regiane Vizolli Favarin³,
Natália Aparecida Cabeza³

¹Estudante do Curso de Química da UEMS, Unidade de Naviraí; E-mail:

gezielthobe@hotmail.com

²Professor do Curso de Química da UEMS, Unidade de Naviraí; E-mail:

piu_floripa@uems.br

³Estudantes do Curso de Química da UEMS, Unidade de Naviraí; *E-mail:

lisregiane@hotmail.com, naty.ander@hotmail.com

Área Temática: Pesquisa (Química Bioinorgânica)

Resumo

Radicais orgânicos provenientes da tirosina (fenoxil) e seus derivados estão envolvidos em uma ampla variedade de catálises enzimáticas (como é o caso da enzima galactose oxidase). Complexos de Zn(II) geralmente são empregados na caracterização e estudos de radicais, uma vez que os mesmos são “inertes”, por exemplo, em processos redox. Assim, apresentamos aqui a estrutura de um novo complexo mononuclear de Zn(II) com o novo ligante {N,N',N,N'-bis[(2-hidroxi-3,5-di-terc-butilbenzil) (2-piridilmetil)]-1,3-propanodiamino}. O complexo foi devidamente caracterizado por análise elementar de CHN e espectroscopia no infravermelho, indicando distintas coordenações dos oxigênios ligantes, como fenolato e fenol, possivelmente nas posições equatoriais e axiais (a galactose apresenta uma geometria muito similar para seus oxigênios fenólicos). O novo complexo proporcionou a geração do radical fenoxil (via oxidação eletroquímica), conforme ocorre no sítio ativo da metaloenzima galactose oxidase, servindo dessa forma como um bom modelo biomimético para a mesma.

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

Introdução

Nos sistemas biológicos metalo-fenoxil, um dos exemplos mais interessantes é o da enzima Galactose Oxidase (GAO), na qual um simples íon Cu^{II} está coordenado a um radical tirosil modificado, sendo esta interação fundamental no processo catalítico. A complexidade estrutural e a alta massa molar das metaloenzimas dificultam a obtenção de monocristais adequados para sua resolução e esclarecimento de suas propriedades e função. Assim, complexos metálicos são muito úteis na obtenção de informações estruturais, o que inclui o íon zinco(II), e outros metais de transição como o Fe^{3+} , Ga^{3+} e Mn^{2+} . A utilização de íons metálicos diferentes ao do sitio ativo da galactose oxidase é devido ao fato de eles permitirem uma maior estabilidade e reatividade dos complexos metalo-fenoxil. Por exemplo, os resultados obtidos com Zn(II) e Ga(II) podem ser diretamente correlacionados com as espécies radicalares facilitando sua compreensão, uma vez que, estes íons metálicos não apresentam transições no espectro eletrônico, sendo silenciosos por RPE e inertes em uma ampla faixa de potencial redox [Thomas, 2007; dos Anjos, 2005].

A obtenção de ligantes multidentados N,O-doadores, apresentando vários grupos substituintes aos grupos fenólicos (por exemplo, grupos *terc*-butil), tem se mostrado de grande importância na obtenção de complexos modelos para a GAO, permitindo a formação de radicais fenoxil e proporcionando maior estabilidade aos mesmos [dos Anjos, 2005]. Assim, o objetivo deste trabalho foi a síntese de um novo complexo de zinco(II), visando correlacioná-lo como modelo biomimético para a enzima galactose oxidase, através da possibilidade de formação de um radical fenoxil uma vez que o ligante utilizado na coordenação foi planejado para tal fim.

Material e Métodos

Os reagentes e os solventes empregados nas sínteses e análises foram adquiridos de fontes comerciais e utilizados sem purificação prévia. A determinação dos percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram realizadas (Carlo Erba modelo E-1110) na Central de Análises do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), enquanto os espectros no infravermelho (pastilha de KBr grau espectroscópico) foram obtidos em espectrofotômetro Perkin Elmer FTIR-2000, na região de 4000 a 450 cm^{-1} no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia do Departamento de Química da UFSC. O comportamento redox do complexo foi investigado por voltametria cíclica em um potenciostato MQPG-01 da Microquímica, no Laboratório de Pesquisa da Unidade de Naviraí. Os experimentos foram realizados em soluções de diclorometano, sob atmosfera de argônio. Nestes experimentos

utilizaram-se hexafluorofosfato de tetrabutilamônio ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte e célula eletrolítica com três eletrodos: eletrodo de trabalho – platina; eletrodo auxiliar – platina; eletrodo de referência – Ag/Ag^+ . Para calibrar o eletrodo de referência utilizou-se o par redox ferrocínio/ferroceno como padrão interno.

O ligante N,N',N,N' -bis[2-hidróxi-3,5-di-*terc*-butilbenzil)(2-piridilmetil)]-1,3-diaminopropano foi obtido e caracterizado na forma de um pó branco, conforme procedimentos descritos na literatura [Cabeza, 2010]. Análise elementar de CHN calculada para $\text{C}_{45}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{O}_2$, $\text{MM} = 693 \text{ g mol}^{-1}$, $\text{C} = 77,99$; $\text{H} = 9,31$; $\text{N} = 8,08$ %. Encontrada: $\text{C} = 77,51$; $\text{H} = 9,42$; $\text{N} = 8,20$ %. IV (KBr), em cm^{-1} : 3400-3300 (ν_{OH}); 2956 ($\nu_{\text{C-H}}$, *t*-butil); 1596, 1477 ($\nu_{\text{C=N,C=C}}$, aromáticos); 1394 ($\delta_{\text{O-H}}$, fenol); 1362 ($\delta_{\text{C-H}}$, *terc*-butil); 1237 ($\nu_{\text{C-O}}$, fenol); 879 ($\delta_{\text{C-H}}$, aromáticos); 756 ($\delta_{\text{C-H}}$ piridina).

O complexo de zinco(II) foi sintetizado pela reação estequiométrica (1:1) entre o ligante e o sal $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ em solução metanólica sob ligeiro aquecimento. Posteriormente, adicionou-se perclorato de potássio, obtendo-se após alguns dias um precipitado branco microcristalino que foi caracterizado por análise elementar de CHN e espectroscopia no infravermelho (Figura 1). Análise elementar de CHN calculada para $\text{ZnC}_{45}\text{H}_{63}\text{N}_4\text{O}_2.\text{ClO}_4$, $\text{MM} = 856,85 \text{ g mol}^{-1}$, $\text{C} = 63,08$; $\text{H} = 7,41$; $\text{N} = 6,54$ %. Encontrada: $\text{C} = 62,92$; $\text{H} = 7,53$; $\text{N} = 6,72$ %. IV (KBr), em cm^{-1} : 3400-3300 ($\nu_{\text{O-H}}$); 2957 ($\nu_{\text{C-H}}$, *terc*-butil); 1609-1442 ($\nu_{\text{C=N,C=C}}$, aromáticos); 1390 ($\delta_{\text{O-H}}$, fenol); 1362 ($\delta_{\text{C-H}}$, *terc*-butil); 1239 ($\nu_{\text{C-O}}$, fenol); 1092 ($\nu_{\text{Cl-O}}$, ClO_4); 870 ($\delta_{\text{C-H}}$, aromáticos); 767 ($\delta_{\text{C-H}}$, piridina).

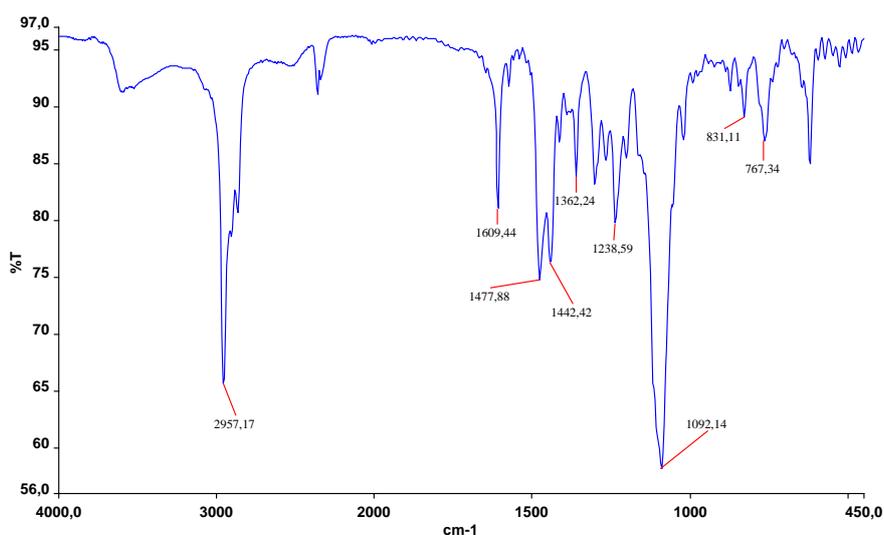


Figura 1 – Espectro no IV do complexo em pastilha de KBr.

Resultados e Discussão

A análise elementar de CHN e a espectroscopia de infravermelho indicam a formação do ligante com grau de pureza adequado para utilização na síntese do complexo. Não foram encontradas dificuldades na síntese do complexo de zinco(II) provavelmente pela pureza adequada do ligante, evitando a formação de subprodutos. Entretanto, foi necessário efetuar a troca de contra-íon, (NO_3^-) para (ClO_4^-), visando melhorar o processo de recristalização do complexo. O complexo foi caracterizado por infravermelho e análise elementar de CHN. A análise elementar de CHN apresenta resultado concordante com a fórmula molecular $\text{ZnC}_{45}\text{H}_{63}\text{N}_4\text{O}_2\cdot\text{ClO}_4$, o que implica que o complexo obtido a partir do ligante foi isolado como um cátion complexo. Uma análise comparativa dos espectros de infravermelho do ligante e do complexo (Figura 1) indica a presença das principais bandas, com algumas pequenas distinções oriundas do processo de coordenação. Uma dessas diferenças é verificada no espectro do complexo, onde uma banda forte é observada em 1092 cm^{-1} , a qual pode ser atribuída à deformação axial da ligação Cl-O. Esse pico demonstra a existência do contra íon ClO_4^- . Conclui-se que pelo menos um fenol encontra-se desprotonado. A dúvida se um ou dois fenóis desprotonaram, é solucionada observando os resultados de CHN, que demonstram a existência de apenas um ClO_4^- . Isso significa que apenas um fenol encontra-se desprotonado. Com base nesses resultados, sugere-se que o complexo mononuclear de zinco(II) apresenta uma geometria com a presença tanto de um fenolato (equatorial) quanto um fenol (axial) (Figura 2b) sendo relevante no contexto de biomimetizar estruturalmente o sítio ativo da enzima GAO, uma vez que a mesma apresenta um ambiente de coordenação similar.

O comportamento eletroquímico do complexo foi investigado através da técnica de voltametria cíclica (Figura 2a), que mostrou um processo redox com um potencial ($E_{1/2}$) de $414\text{ mV vs. Fc}^+/\text{Fc}$ ($E_{1/2} = 385\text{ mV vs. Ag}/\text{Ag}^+$). Uma vez que o Zn(II) é inerte eletroquimicamente, acredita-se que o processo é centrado somente no ligante, ou seja, baseado apenas na formação de um radical fenoxil, convenientemente estabilizado pelo respectivo centro metálico. O radical fenoxil estaria sendo gerado a partir do oxigênio fenolato coordenado equatorialmente. Como pode ser verificado pelo voltamograma o processo de formação do radical é reversível, demonstrando que o mesmo é relativamente estável, pelo menos no tempo de realização da análise.

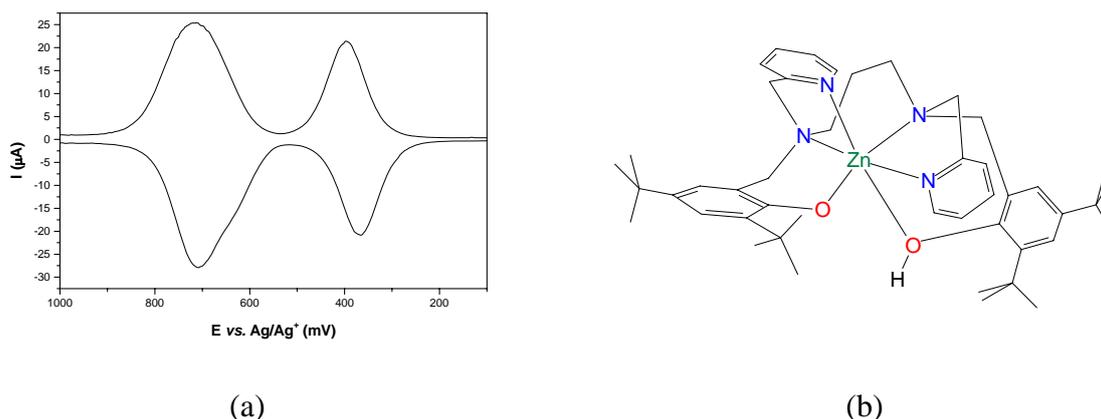


Figura 2 – (a) Voltamograma do complexo de zinco(II) mostrando a esquerda o par redox $\text{ArO}/\text{ArO}^\bullet$ e a direita o par redox Fc^+/Fc . (b) Estrutura proposta para o complexo de zinco(II).

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

Agradecimentos ao PIBIC/UEMS pela bolsa de Iniciação Científica, a FUNDECT pelo apoio financeiro ao trabalho e ao LABINC/UFSC (Prof. Dr. Ademir Neves).

Referências Bibliográficas

Cabeza, N. A.; dos Anjos, A.; Favarin, L. R. V.; Andrade, G. R.; Andrade, L. H. C. Novo Complexo de Relevância Bioinorgânica e Ambiental. **Resumo Expandido – 8º ENIC/1º EPEX**. Submetido, 2010.

dos Anjos, A. 2005. **Novos Complexos Metalo-Radicalares de Relevância Bioinorgânica: 1) Modelos Biomiméticos para a Enzima Galactose Oxidase, 2) Modelos Complexos Metalo-Fenoxil**. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 241p. e referências citadas.

Thomas, F. Ten years of a biomimetic approach to the copper(II) radical site of galactose oxidase. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 17, p. 2379-2404, 2007, e referências citadas.