

Síntese, caracterização e estudo preliminar da reatividade de um complexo mononuclear de manganês.

*Claudia Pereira (IC)¹, Rosely A. Peralta (PQ)¹

* claudiakrauser@hotmail.com

¹ Universidade Federal de Santa Catarina – Departamento de Química

Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia - Campus Universitário - CEP 88040-900 – Florianópolis – SC – Brasil.

Palavras Chave: Superóxido Dismutase, Biomiméticos sintéticos.

Introdução

O acúmulo de espécies reativas de oxigênio (ROS) foi proposto como sendo a causa principal de estresse oxidativo celular e doenças neurodegenerativas. Em organismos eucarióticos várias enzimas antioxidantes, tais como a SOD, catalases e diferentes formas de peroxidases trabalham em uma série complexa de reações integradas para converter ROS em espécies mais estáveis, tais como H₂O e O₂. Quando o equilíbrio celular é quebrado devido a ação de ROS, uma fonte antioxidante se faz necessário a fim de reestabelecer o mesmo. Por essa razão o desenvolvimento de biomiméticos dessas enzimas é de interesse.

Resultados e Discussão

O ligante H₂L1 foi sintetizado de acordo com a rota descrita na literatura¹ e foi escolhido com base na similaridade de seus grupos funcionais com os resíduos da enzima Mn-SOD. O complexo mononuclear de manganês foi sintetizado de acordo com a rota sintética que segue:

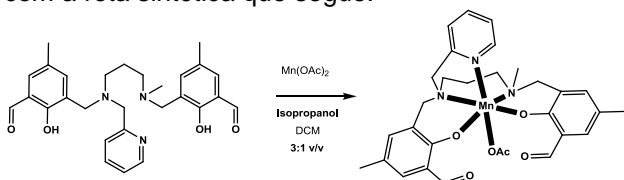


Figura 1. Rota sintética do complexo MnL1-OAc. O espectro vibracional no infravermelho do complexo MnL1-OAc mostrou bandas características do ligante, deslocadas devido à complexação tal como esperado. As principais diferenças são a inclusão de uma banda intensa em 1430 cm⁻¹ e a banda em 1635 cm⁻¹ referentes ao estiramento simétrico e antissimétrico da ligação C=O do íon acetato². O espectro eletrônico do complexo MnL1-OAc apresentou duas bandas. A banda em 355 nm ($\epsilon = 3170 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) mostra um processo intraligante e a banda em 510 nm mostra uma TCLM do fenolato para o Mn(III). O ensaio de condutividade em CH₃CN mostrou que o complexo é neutro (3,40 mS.cm⁻¹). De acordo com Geary³, os valores de condutividade molar abaixo de 120 $\Omega^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ são típicos de substâncias neutras. O espectro de massa mostrou o sinal mais intenso em m/z= 528,64 que corresponde exatamente à massa e distribuição

isotópica de um átomo de manganês para um ligante H₂L1 (C₂₈H₃₁MnN₃O₄) com carga +1. Em m/z= 567,89 foi encontrado um sinal atribuído à espécie C₂₈H₃₂MnN₃NaO₅. O comportamento eletroquímico foi investigado por voltametria cíclica em CH₃CN apresentando três processos *quasi*-reversíveis. A atividade do complexo foi determinada usando o substrato 3,5-di-terc-butilcatecol (3,5-dtbc) seguindo espectrofotometricamente o aumento da absorvância devido a formação de 3,5-di-terc-butilquinona ($\lambda_{\text{max}} = 400 \text{ nm}$), em condições de excesso de substrato. A dependência do pH da reação de oxidação de 3,5-dtbc foi avaliada entre pH 5,02 a pH 9,45. O gráfico apresentou um pH ótimo para a reação igual a 8,5 e um pK_a cinético igual a 7,86, atribuído a desprotonação do catecol. A dependência das velocidades iniciais sobre a concentração do substrato utilizando o complexo como catalisador foi investigada a 25°C em pH 8,5 e revelou uma cinética de saturação podendo assim ser tratado com o modelo de Michaelis-Menten sendo então determinados os parâmetros cinéticos que demonstraram que o novo complexo mimetiza a atividade da catecol oxidase.

Conclusões

O complexo mononuclear de manganês com o ligante H₂L1 foi sintetizado e caracterizado por condutividade, espectroscopias na região do IV e eletrônica UV / Vis, eletroquímica e ESI-MS. A fim de usar o composto de coordenação sintetizado na degradação de espécies reativas de oxigênio, outras caracterizações são ainda necessárias como também, o estudo da reatividade frente ao substrato superóxido.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPESC e ao prof. Dr. Ademir Neves.

¹PEREIRA, C., *síntese e caracterização de um composto de coordenação como biomimético para a enzima mn-superóxido dismutase*, 2012, TCC Departamento de Química, UFSC, Florianópolis.

² NAKAMOTO, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, p. 242, 1978.

³ GEARY, W. J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterization of coordination compounds. *Coordination chemistry Reviews*, v.7, p.81-122, 1971.