

# SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE UNA NUEVA FAMILIA DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN BASADOS EN LIGANDOS DERIVADOS DE AMINOÁCIDOS, Y ESTUDIO DE SU APLICACIÓN COMO ELECTROCATALIZADORES BIOMIMÉTICOS DE NITROREDUCTASAS

Rey, Juan Manuel<sup>1</sup>; Movilla, Federico<sup>1</sup>; Suárez, Sebastián<sup>1</sup> y Di Salvo, Florencia<sup>1</sup>

DQIAQF/INQUIMAE-CONICET, FCEN, UBA, Ciudad de Buenos Aires

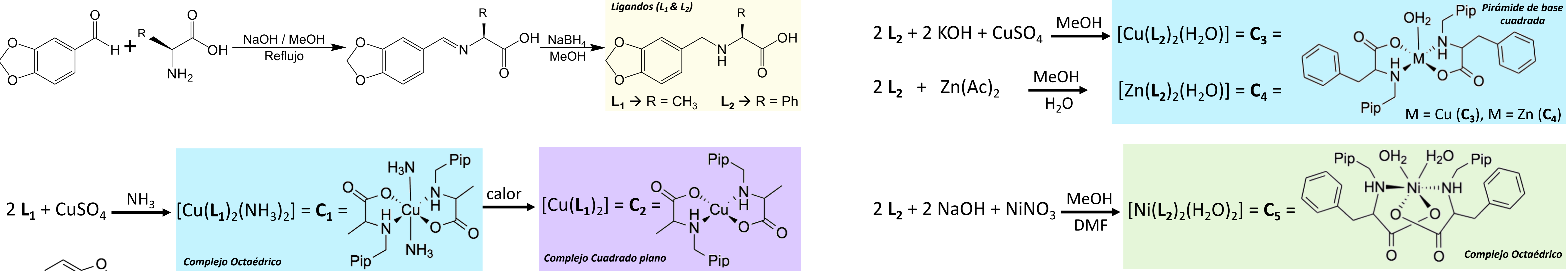
juanmarey@qi.fcen.uba.ar



## Introducción

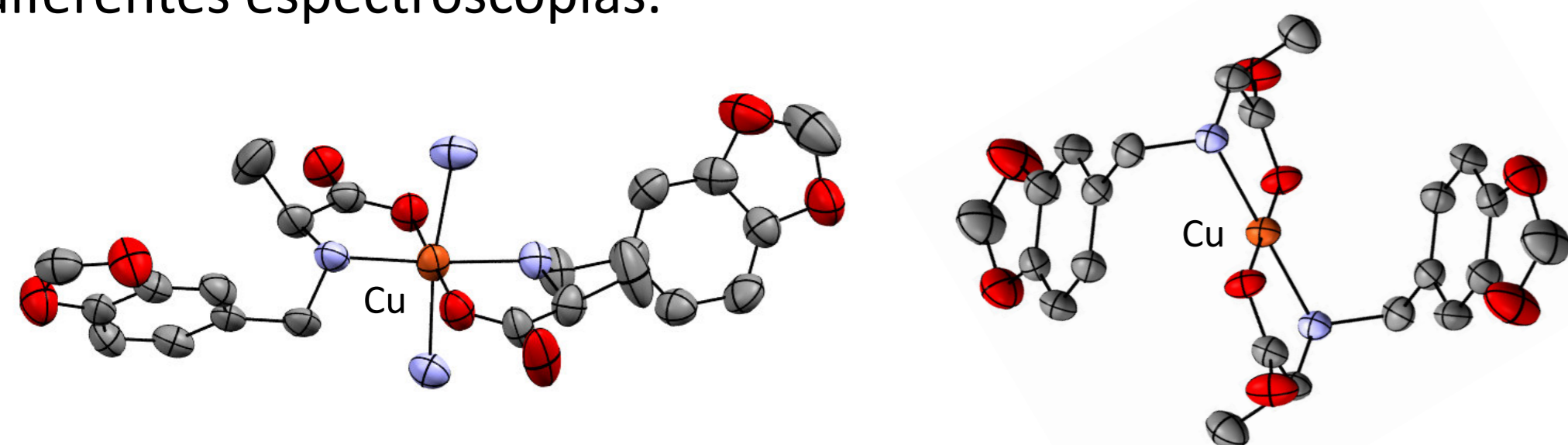
Las metaloproteínas involucradas en procesos de óxido-reducción son fundamentales para el normal desarrollo de cualquier organismo.<sup>[1]</sup> El uso de compuestos basado en aminoácidos enantioméricamente puros como ligandos para la construcción de sistemas de coordinación biomiméticos, representa una alternativa prometedora para el desarrollo de nuevos catalizadores.<sup>[2]</sup> En este trabajo se realiza la síntesis, caracterización, y el estudio de las propiedades de una nueva familia de compuestos de coordinación basados en derivados de aminoácidos, usando L-Fenilalanina, L-Alanina y los iones Ni(II), Cu(II) and Zn(II). Por otro lado, se explora el uso de uno de los complejos de Cu(II) como mímico de la enzima nitrito reductasa para la reducción electrocatalítica de nitrito a NO.

## Síntesis

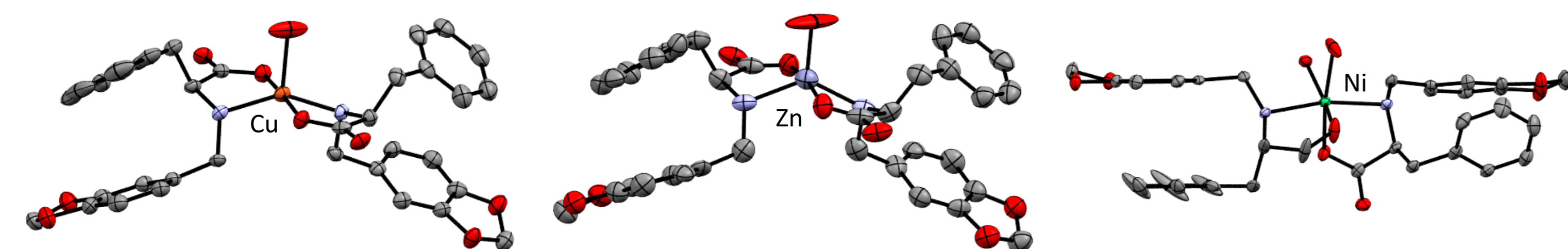


## Análisis estructural

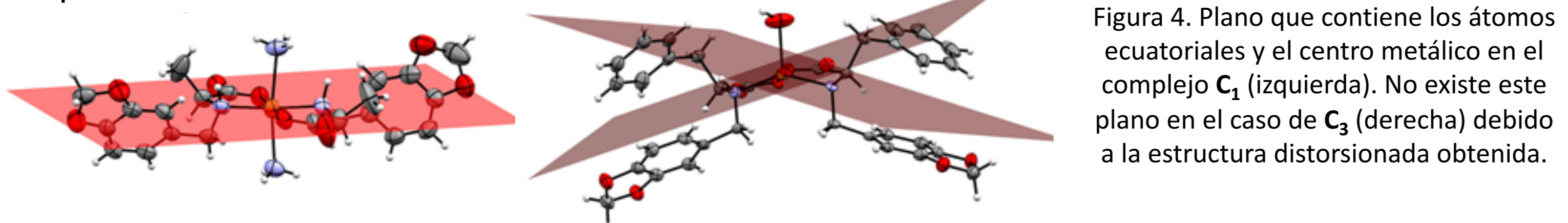
La estructura de cada complejo fue confirmada por difracción de rayos X de monocristal y por diferentes espectroscopías.



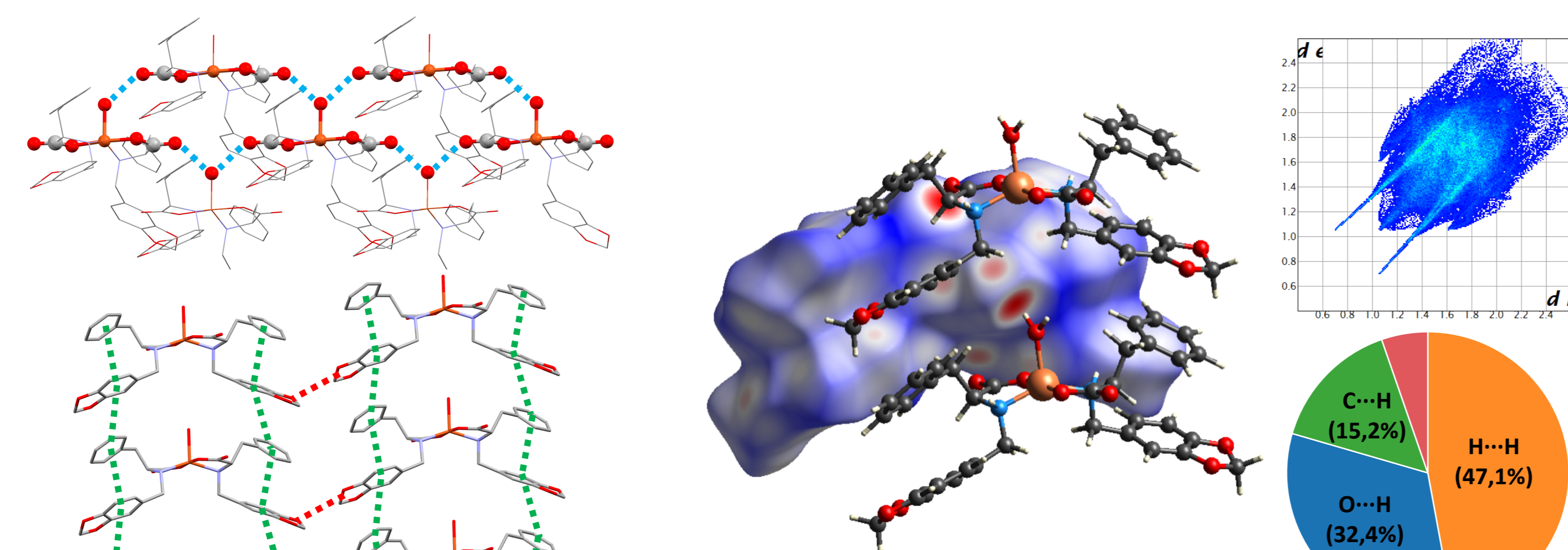
El complejo **C<sub>1</sub>** presenta una geometría octaédrica con distorsión de Jahn-Teller (Figura 2). Cuando se remueven los NH<sub>3</sub> por calentamiento, la geometría adoptada es cuadrado plana, obteniéndose el complejo **C<sub>2</sub>**. Esto es posible gracias a la versatilidad y flexibilidad del ligando, y a la interacción entre los sistemas π y el centro metálico ( $d_{Cu...C} = 3.097 \text{ \AA}$ ), cuya contribución de densidad electrónica fue confirmada por cálculos DFT.



**C<sub>3</sub>** y **C<sub>4</sub>** con complejos pentacoordinados con una geometría piramidal (Figura 3). A diferencia del otro ligando, debido a la presencia de un anillo aromático adicional aportado por la L-Fenilalanina, **L<sub>2</sub>** se encuentra plegado sobre sí mismo desarrollando interacciones π-π intramoleculares. Además, no existe ningún plano que contenga tanto al metal como a los átomos de las posiciones ecuatoriales (Figura 4). Se sugiere que la presencia de la molécula de agua coordinada y las interacciones de tipo π-stacking representan una situación desfavorable para la incorporación de un sexto ligando debido al impedimento estérico. Por otro lado, **C<sub>5</sub>** presenta una geometría octaédrica con una isomería *cis* con respecto a **L<sub>2</sub>**. No se observa impedimento estérico en este caso.

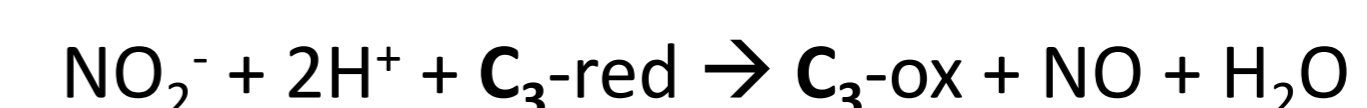


En el caso del complejo **C<sub>3</sub>**, se desarrolla un red unidireccional de enlaces de H entre los carboxilatos de una molécula y el agua del complejo contiguo (Figura 5). Estas interacciones se encuentran complementadas por interacciones π-π y contactos dipolares entre los anillos. La superficie de Hirshfeld<sup>[3]</sup> confirma la presencia de estas interacciones (zonas rojas en la Figura 6). La huella digital 2D presenta una morfología característica de "doble ala simétrica", con un pico fino en la región de los enlaces de H, y una gran contribución de las interacciones C-H y H-H.

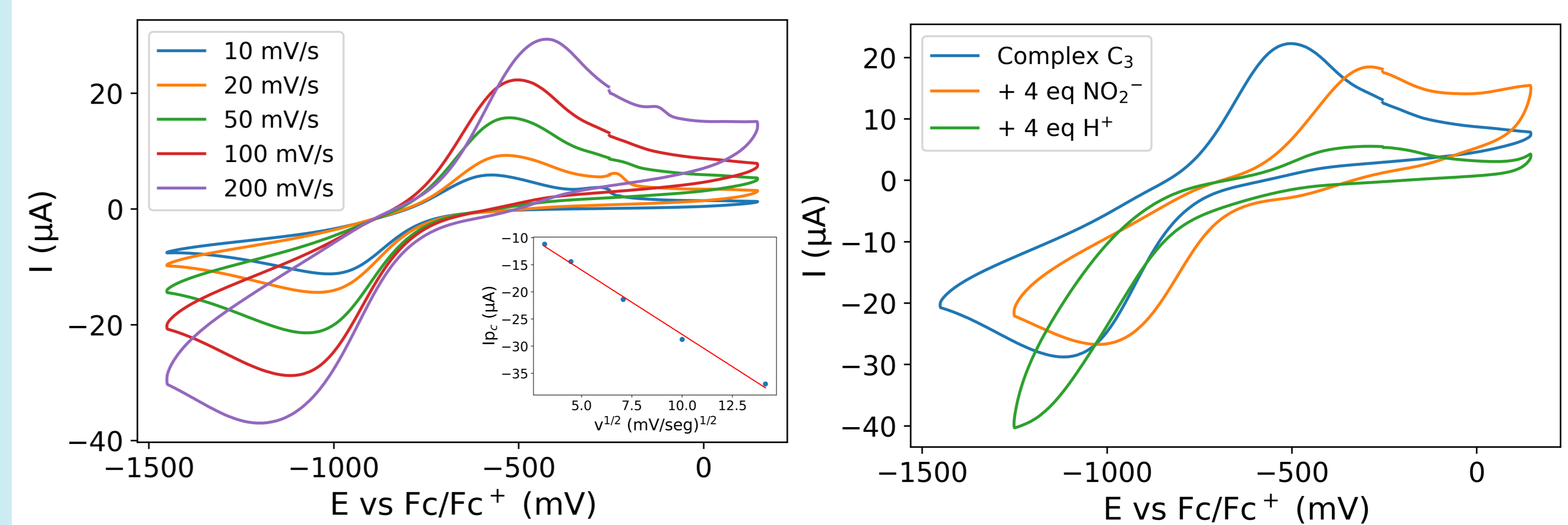


## Reducción electrocatalítica de nitrito a NO

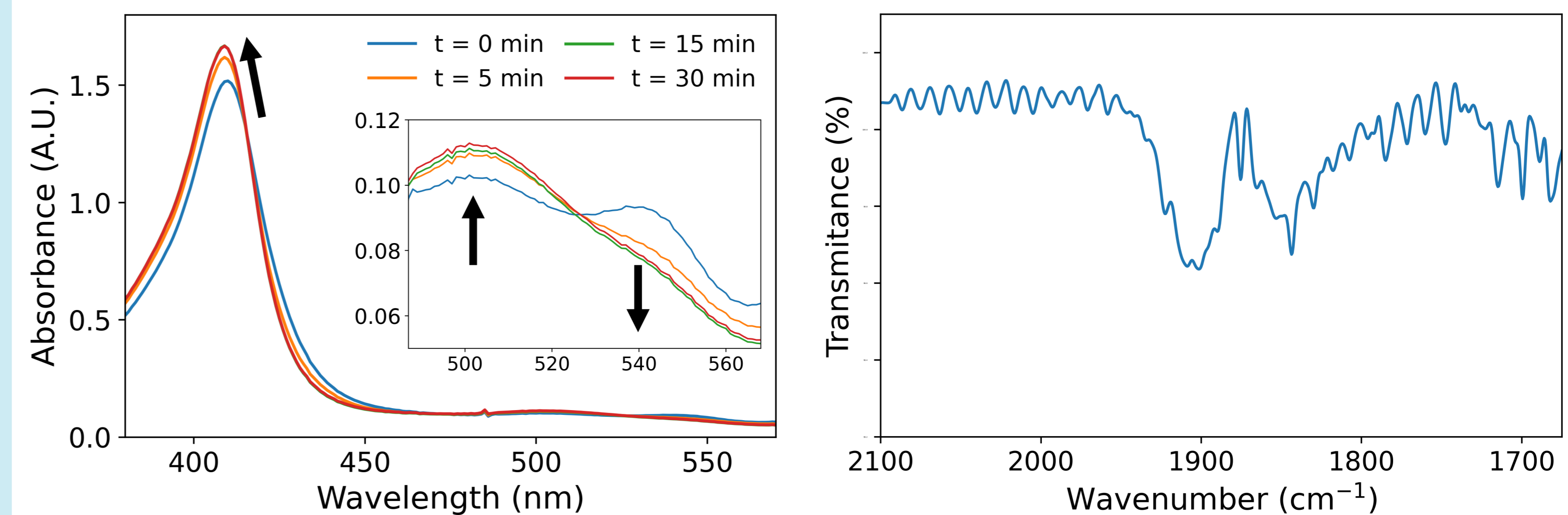
El centro de de Cu(II) del complejo **C<sub>3</sub>** (llamado **C<sub>3</sub>-ox** en este contexto) puede ser reducido electroquímicamente a Cu(I) (**C<sub>3</sub>-red**) para generar NO a partir de nitrito:



En la voltametría cíclica de **C<sub>3</sub>** (Figura 7) se observa una onda redox quasi-reversible a  $E_{1/2} = -0.80 \text{ V}$  (vs  $Fc^+/Fc$ ) correspondiente a la cupla Cu(II)/Cu(I), que se corre a  $E_{1/2} = -0.65 \text{ V}$  cuando se agrega  $NaNO_2$ . Luego, cuando se agrega la fuente de protones (ácido benzoico), la corriente catódica aumenta como consecuencia del desarrollo de la reacción química.



La electrólisis se realizó a un potencial fijo de  $-1.0 \text{ V}$  vs.  $Fc^+/Fc$  bajo corriente de argón, con el *headspace* conectado a una solución fresca de mioglobina (**Mb**). El NO generado oxida el Fe(II) a Fe(III) produciendo metahemoglobina (**MetMb**) (Figura 8). Además, se realizó una electrólisis en un vial sellado y se analizó el gas del *headspace* por espectroscopía FTIR (Figura 9), confirmando la presencia de NO.



## Conclusiones y perspectivas

Cinco nuevos complejos fueron sintetizados a partir de dos nuevos derivados de aminoácidos. A partir de su caracterización se observa que no solo el centro metálico es decisivo para la geometría y el número de coordinación obtenidos, sino también la naturaleza de los ligandos. La versatilidad, flexibilidad y la gran cantidad de interacciones que pueden establecer son determinantes para su formación, y permiten la estabilización de estructuras con geometrías muy variadas. Además, el complejo **C<sub>3</sub>** mostró actividad de nitrito reductasa, reduciendo  $NO_2^-$  a NO. Los estudios cinéticos y el análisis de los parámetros catalíticos se encuentran en proceso, como así también el estudio de la actividad de los otros complejos.

Referencias: [1] S. Horrell et Al., *Metallomics*, 2017, 9, 1470. [2] S. Aoki et Al., *Chem. Eur. J.* 2009,15, 10570. [3] M.A. Spackman, D. Jayatilaka, *CrystEngComm*, 2009, 11, 19. [4] J. Laranjinha et Al., *Global Journal of Analytical Chemistry*, 2011, 2, 6, 272. [5] C.E. Dinerman, G.E. Ewing, *The Journal of Chemical Physics*, 1970, 53, 2, 626.