

## Síntese e caracterização de um polioxovanadato de valência mista e avaliação da atividade biológica frente à cultura de *E. coli*

**Kahoana Postal**<sup>1</sup> (PG), Daniela F. Maluf<sup>1</sup> (PG), Glaucio Valdameri<sup>2</sup> (PG), André Luis Rüdiger<sup>1</sup> (PG), David L. Hughes<sup>3</sup> (PQ), Jaísa F. Soares<sup>1</sup> (PQ), Emanuel M. de Sousa<sup>2</sup> (PQ), Giovana G. Nunes<sup>1\*</sup> (PQ).

<sup>1</sup>Departamento de Química, <sup>2</sup>Departamento de Bioquímica e Biologia Molecular, UFPR, Curitiba-PR, Brasil.

<sup>3</sup>School of Chemistry, University of East Anglia, Norwich NR4 7TJ, UK.

Palavras Chave: Polioxovanadato, valência mista, anticâncer.

### Introdução

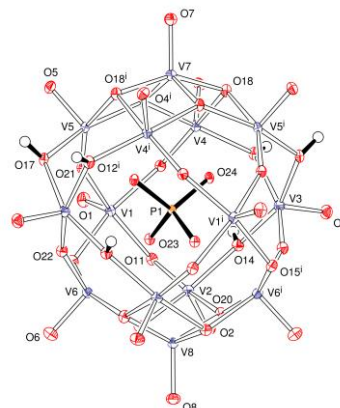
Recentemente nosso grupo de pesquisa relatou a síntese de  $(\text{Me}_4\text{N})_6[\text{V}_{15}\text{O}_{36}(\text{Cl})]^{1-}$  partindo de uma nova rota sintética que emprega condições brandas e reagentes de baixo custo. Este agregado demonstrou atividade quimioprotetora frente à reação de alquilação do DNA plasmidial pUC19 por agentes potencialmente carcinogênicos. Neste trabalho nos propomos a sintetizar e avaliar a atividade biológica de outros membros desta classe.

### Resultados e Discussão

A reação entre  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , manitol e  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (1:1/2:1/9) foi realizada em água sob refluxo por 24 h, gerando uma solução verde escura. Após duas semanas de repouso a temperatura ambiente, foram isolados cristais verdes escuros (**Produto A**) em 56% de rendimento. Os cristais de **A** foram solúveis em água e insolúveis em solventes orgânicos.

Os resultados da análise por difratometria de raios X de monocristal (173 K) mostraram a formação do polioxovanadato  $(\text{NH}_4)_7[\text{H}_6\text{V}_{14}\text{O}_{38}(\text{PO}_4)] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (**A**, Figura 1). A estrutura do ânion de **A** compreende um polioxovanadato pseudoesférico formado por 14 centros de vanádio ( $\text{V}=\text{O}$ ) unidos por grupos oxo em ponte e um fosfato encapsulado no centro. O espectro de RPE apresenta uma banda alargada ( $\Delta_{pp} = 440$  Gauss e  $g = 1,98$ ) característica de espécies polinucleares com interação magnética entre centros de vanádio(IV). O espectro de UV-Vis-NIR apresenta uma banda alargada na região entre 570 e 1420 nm atribuída à intervalência entre os centros de  $\text{V}^{\text{IV}}$  e  $\text{V}^{\text{V}}$ . Estes dados estão de acordo com a dosagem de metal (% m/m calc. = 41,7 e exp. = 41,2) e com cálculo da valência média que sugere que a estrutura de **A** contém 4 centros de vanádio(IV) e 10 de vanádio(V).

O espectro de IV revelou bandas em 936 e 726  $\text{cm}^{-1}$  referentes a  $\nu(\text{V}=\text{O})$  e  $\nu_{as}(\text{V}-\text{O}-\text{V})$ , 1399 e 1053  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas ao  $\nu(\text{PO})$  do fosfato e 3357 e 3135  $\text{cm}^{-1}$  referentes ao  $\nu(\text{NH})$  do cátion amônio. O espectro Raman apresenta uma banda intensa em 990  $\text{cm}^{-1}$  do estiramento  $\nu(\text{V}=\text{O})$  terminal e bandas em 405 e 691  $\text{cm}^{-1}$  com as vibrações atribuídas a  $\delta_{as}$  e  $\nu_{as}$  de  $(\text{V}-\text{O}-\text{V})$ , respectivamente.



**Figura 1.** Representação ORTEP da estrutura do ânion  $[\text{H}_6\text{V}_{14}\text{O}_{38}(\text{PO}_4)]^{7-}$ .

A análise de RMN de  $^{51}\text{V}$  de **A** em  $\text{D}_2\text{O}$  (0,5  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) apresenta sinais  $\delta$  em -560, -574, -577 e -593 ppm referentes as espécies  $\text{H}_2\text{VO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$  e  $\text{V}_5\text{O}_{15}^{5-}$  sugerindo que, em solução, a espécie polinuclear sofre um equilíbrio de agregação-desagregação.

Estudos *in vivo* com a bactéria *Escherichia coli* mostraram que **A** não apresenta efeito tóxico até a concentração de 5,0  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . No entanto, ensaios iniciais com o agente potencialmente carcinogênico dietilsulfato, não evidenciaram um efeito de proteção nas condições empregadas.

### Conclusões

A rota descrita permitiu obter um polioxovanadato mais reduzido do que os análogos descritos na literatura.<sup>2</sup> Em uma etapa futura, serão iniciados ensaios da atividade quimioprotetora frente à reação de alquilação de DNA plasmidial.

### Agradecimentos

UFPR, CAPES, CNPq, Fundação Araucária.

<sup>1</sup>Nunes, G. G.; Bonatto, A. C.; Albuquerque, C. G.; Barison, A.; Ribeiro, R. R.; Back, D. F.; Andrade, A. V.; Sá, E. L.; Pedrosa, F. O., Soares, J. F. e Souza, E. M. *J. Inor. Biochem.* **2012**, *108*, 36.

<sup>2</sup>Khan, M. I.; Zubieta, J.; Toscano, P. *Inorg. Chim. Acta*, **1992**, *193*, 17.