

## Estudo em Solução de um Complexo Não-Simétrico de Ga(III) e Co(II): Modelo Mimético para as PAPs Metalo-Substituídas

**Fernando R. Xavier(PG)\***, Annelise Casellato(PG), Rosely A. Peralta(PQ), Bruno Szpoganicz(PQ) e Ademir Neves(PQ).

Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC – Campo Universitário, Trindade, CEP 88040-900. Florianópolis, SC. \*xavier@qmc.ufsc.br

Palavras Chave: PAPs Metalo-Substituídas, Potenciometria, Complexos Binucleares.

### Introdução

As PAPs são uma classe de enzimas fosfohidrolíticas que atuam na degradação de ésteres e anidridos do ácido fosfórico em uma faixa de pH entre 4 e 7.<sup>[1]</sup>

O estudo da substituição do sítio divalente na enzima nativa por outros metais como Mn<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup>, Cu<sup>II</sup>, Cd<sup>II</sup> e Hg<sup>II</sup> bem como Fe<sup>III</sup> por Ga<sup>III</sup>, In<sup>III</sup> e Al<sup>III</sup> tem sido de grande relevância na determinação do papel dos íons metálicos no processo catalítico e do mecanismo envolvido em suas reações hidrolíticas.<sup>[1]</sup>

Uma vez que a determinação das constantes de protonação para as moléculas de água coordenadas aos centros metálicos são de extrema relevância sob o âmbito mecanístico, apresenta-se neste trabalho, o estudo em solução do complexo modelo [Ga<sup>III</sup>Co<sup>II</sup>(BPBMP)(μ-OAc)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> (**1**), onde BPBMP<sup>2-</sup> é forma desprotonada do ligante heptadentado 2-[N-bis-(2-piridilmetil)aminometil]-4-metil-6-N'-[(2-piridilmetil)(2-hidróxi-benzil)aminometil]fenol (H<sub>2</sub>BPBMP)<sup>[2]</sup>.

### Resultados e Discussão

O complexo **1** foi sintetizado e caracterizado previamente de acordo com metodologia descrita por Xavier<sup>[3]</sup>.

As constantes de protonação para **1** foram determinadas via titulação potenciométrica com uma solução padrão de KOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup> em solução de EtOH/H<sub>2</sub>O (70:30% V/V) devido à baixa solubilidade desse em água.

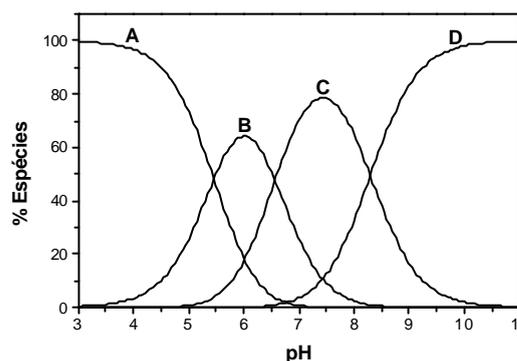
A curva de equilíbrio potenciométrico obtida para o complexo **1** mostrou uma região tamponada entre pHs 4,50 e 9,00, correspondendo à neutralização de três prótons. Este fato indica a hidrólise dos complexos em meio aquoso onde as duas pontes μ-acetato são substituídas por moléculas de água, as quais foram tituladas fornecendo então, três constantes de protonação.

A Tabela 1, a seguir, apresenta os valores de pK<sub>a</sub> e pH para os percentuais máximos das espécies presentes em solução do complexo **1**.

**Tabela 1.** Valores de pK<sub>a</sub> e pH para os percentuais máximos das espécies em solução do complexo **1**.

pK <sub>a1</sub>	pH (%máx B)	pK <sub>a2</sub>	pH (%máx C)	pK <sub>a3</sub>
5,46	6,00 (64,15)	6,57	7,45 (78,47)	8,30

A curva de distribuição de espécies, apresentada na Figura 1, revela a existência de quatro espécies em solução sendo que a espécie **C** é caracterizada como “forma ativa” de **1** em pH 7,45 com uma porcentagem máxima de 78,47%.



**Figura 1.** Diagrama de distribuição de espécies em função do pH de **1**, onde **A** = (H<sub>2</sub>O)Ga<sup>III</sup>(μ-OAc)Co<sup>II</sup>(OH<sub>2</sub>), **B** = (HO)Ga<sup>III</sup>(μ-OAc)Co<sup>II</sup>(OH<sub>2</sub>), **C** = (HO)Ga<sup>III</sup>(μ-OH)Co<sup>II</sup>(OH<sub>2</sub>) e **D** = (HO)Ga<sup>III</sup>(μ-OH)M<sup>II</sup>(OH). Condições: EtOH/H<sub>2</sub>O (70:30%V/V) a 25,00 °C ± 0,05 e I = 0,100 mol.L<sup>-1</sup> (KCl).

### Conclusões

De acordo com os estudos em solução foi constatado que em pH 7,45 o complexo **1** apresenta um arranjo (HO)Ga<sup>III</sup>(μ-OH)Co<sup>II</sup>(OH<sub>2</sub>) apontando este como potencial modelo estrutural e funcional para o sítio ativo das PAPs gálio-cobalto substituídas.

### Agradecimentos

DQ-UFSC e CNPq

<sup>[1]</sup> Merx, M.; Averill, B. *Biochemistry*, **1998**, 37, 8490.

<sup>[2]</sup> Karsten, P. et al. *Inorg. Chem. Comm.* **2002**, 41, 4624.

<sup>[3]</sup> Xavier, F. R. *Dissertação de Mestrado*, **2006**, UFSC.