

Síntese e Caracterização do Primeiro Complexo Modelo do aduto GaZn-difenilfosfato

Annelise Casellato* (PG), Adailton J. Bortoluzzi(PQ), Ademir Neves(PQ), Miguel B. Caro (PQ)

Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Química, Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia – 888040-900, Campus Universitário, Trindade, Florianópolis – SC, Brasil. *annelise@gmc.ufsc.br

Palavras Chave: bioinorgânica, inibidores, complexos modelos

Introdução

Fosfatases ácidas púrpuras são metaloenzimas binucleares não redox que representam o grupo das fosfomonoesterases. As PAP's necessitam de condições ácidas para uma atividade ótima e são caracterizadas pela intensa coloração púrpura devido à transição de carga de um grupo tirosinato para o Fe^{III} [1]. O estudo da substituição dos íons Fe^{III} na enzima nativa por Ga, In e Al tem sido de grande relevância na determinação do papel dos íons metálicos no processo catalítico e do mecanismo envolvido na hidrólise de ésteres. [2] Paralelamente, há um grande interesse na síntese e caracterização estrutural de novos complexos modelo para os intermediários enzima-substrato e/ou inibidor.

Assim, reporta-se aqui a síntese e caracterização através de: difratometria de raios-X em monocristal, ^{31}P -NMR e espectroscopia no infravermelho do primeiro complexo modelo do aduto GaZn-difenilfosfato com o ligante $H_2BPBPMP$ [3] (L).

Resultados e Discussão

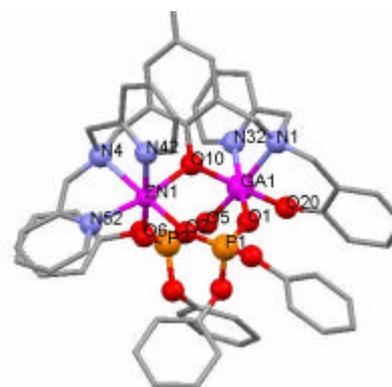
O complexo foi sintetizado pela reação entre o ligante L e $Zn(OAc)_2 \cdot 6H_2O$ em metanol seguida da adição lenta de $Ga(NO_3)_3 \cdot xH_2O$, Ph_2PO_4 e $NaClO_4$ sob agitação e suave aquecimento. A solução foi filtrada e após alguns dias, foram obtidos cristais adequados à análise por difração de raios X. O espectro no infravermelho apresenta além das bandas características do ligante, bandas referentes aos grupos difenilfosfato e perclorato como o esperado. IR (KBr, cm^{-1}): 1606, 1592, 1488, 1454, 1434 [ν (C=C)]; ν (C=N)_{py}; ν (C-O)_{acetato}; 1246, 1199 [ν (C-O)_{ph}]; 1111, 1091 [ν (P-O)_{difenilfosfato}]; ν (Cl-O)_{ClO₄}.

Foi realizada a análise do complexo através de ^{31}P NMR onde foi possível diferenciar as duas pontes difenilfosfato presentes no complexo apresentando picos em 14,07 e 14,38 ppm.

A análise por difratometria de raios X revelou que o complexo pertence ao sistema cristalino triclinico, grupo espacial P-1; a = 10,3183(10)Å, b = 11,8733(11)Å, c = 23,014(2)Å, b=100.583(5)°; dados/restrições/parâmetros: 16059/10 8/766, R1 = 0,0467; com os dois metais triplamente

ponteados pelo grupo fenóxido (O10) do ligante e dois grupos μ -difenilfosfato, proporcionando uma distância intermetálica de 3,764Å. O complexo 1 apresenta um arranjo heterobinuclear muito semelhante ao já reportado [3] diferindo apenas por dois grupos μ -acetato (complexo A) exógenos bidentados. A média dos comprimentos de ligação ao redor dos íons Ga^{III} e Zn^{II} não apresentaram diferenças tão significativas com relação ao análogo contendo as pontes μ -acetato. A diferença na distância metal-metal entre os dois complexos ($\Delta=0,064$ Å) é explicada pela presença das pontes difenilfosfato mais volumosas que as pontes acetato.

Figura 1. estrutura do complexo 1.



Conclusões

Foi sintetizado e caracterizado (espectroscopia no infravermelho e ^{31}P -NMR) o primeiro complexo contendo pontes fosfato entre os metais Ga^{III} e Zn^{II} . A obtenção da estrutura de raios X do complexo aumenta sua importância devido à possibilidade de um aprofundamento no estudo do modo de coordenação de inibidores nas PAP's.

Agradecimentos

Ao CNPq pelos auxílios e bolsas concedidos.

¹ Belle, C. et. al.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 3087

² Merckx, M., Averill, B., *Biochemistry*, **1998**, 37, 8490

³ Casellato, A. 26ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, **2003**.