

Síntese, caracterização e atividade de catecolase de um novo complexo mononuclear de Cobre(II)

Thiago V. de Oliveira¹ (IC), Cláudia C. V. Chaves¹ (PG), *Rosely A. Peralta¹ (PQ)

*rosely.peralta@ufsc.br

¹Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia/LABINC, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC.

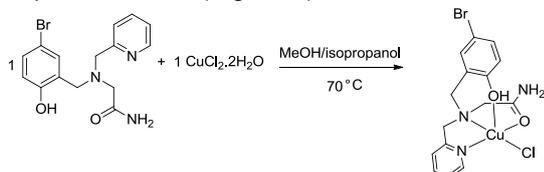
Palavras Chave: complexo de cobre(II), catecolase

Introdução

As catecóis oxidases catalisam reações de oxidação envolvendo a transferência de dois elétrons de uma ampla variedade de *o*-difenóis às respectivas *o*-quinonas, levando à redução do oxigênio à água, num processo chamado de atividade de catecolase.^{1,2} As catecóis oxidases estão presentes em plantas, insetos e crustáceos e suas principais funções incluem a fotossíntese, a coloração de flores e a proteção contra ataques patogênicos.² Assim, este trabalho tem como objetivo a síntese de um novo complexo de cobre(II), servindo este como modelo para a enzima catecol oxidase.

Resultados e Discussão

O complexo de cobre(II) (**1**) foi sintetizado conforme o esquema abaixo (Figura 1).



Esquema 1. Síntese do complexo 1.

O complexo **1** foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho e na região do ultravioleta e visível e por espectrometria de massas. IV (KBr) em cm^{-1} : ν (O-H) 3347; ν (N-H_{amida}) 3260-3176; ν (C-H_{ar} e C-H_{alif}) 2963-2606; ν (C=O) 1663; ν (C=N e C=C) 1494-1430; δ (O-H) 1326; ν (C-O) 1271; ν (C-N) 1113; δ (C-H_{ar}) 855 – 766; ν (C-Br) 626. A Tabela 1 apresenta os dados na região UV-Vis obtidos para o complexo **1** em solução e no estado sólido.

Tabela 1. Dados de espectroscopia eletrônica obtidos para o complexo **1**.

| Condições | 1 |
|--|------------|
| Sólido ^a | 728 |
| $\lambda_{\text{máx}}$ (nm) | |
| CH ₂ Cl ₂ | 700(65)/ |
| $\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) | 397(ombro) |
| MeOH | 755(57)/ |
| $\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) | 447(ombro) |

O espectro eletrônico em MeOH e em CH₂Cl₂ apresentam uma banda na região de baixa energia, atribuída à uma banda d-d e outra em maior energia atribuída à uma banda de transferência de carga

ligante metal (fenolato→Cu(II)), demonstrando que nesses meios há uma desprotonação do fenol coordenado. O espectro de massa do complexo **1** pode ser observado abaixo (Figura 1).

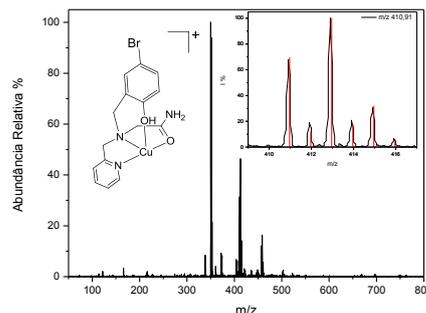


Figura 1. Espectro de massa ESI-MS do complexo **3** em CH₃CN. Simulação da espécie em m/z 410,91 $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{BrN}_3\text{O}_2)]^+$. (— Experimental), (— Simulado).

O grupo de picos em razão massa/carga 410,91 pode ser atribuído à espécie $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{BrN}_3\text{O}_2)]^+$, indicando que o fenol encontra-se desprotonado.

A Tabela 2 apresenta os dados cinéticos obtidos para o complexo **1** frente à reação de oxidação do substrato modelo 3,5-di-*tert*-butilcatecol.

Tabela 2. Parâmetros cinéticos obtidos para o complexo **1**.

| Parâmetros cinéticos | 1 |
|---|----------------------------------|
| $V_{\text{máx}}$ ($\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$) | $(3,75 \pm 0,07) \times 10^{-7}$ |
| k_{cat} (s^{-1}) | 0,013 \pm 0,03 |
| K_{m} (mol.L^{-1}) | $(1,37 \pm 0,1) \times 10^{-3}$ |
| K_{ass} (L.mol^{-1}) | 733,8 \pm 53,6 |
| $E = k_{\text{cat}}/K_{\text{m}}$ ($\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) | 9,32 \pm 0,5 |

Conclusões

O complexo **1** foi sintetizado satisfatoriamente, sendo caracterizado por técnicas espectroscópicas e espectrométricas. Este mostrou-se ativo frente à oxidação do substrato 3,5-di-*tert*-butilcatecol, com uma eficiência catalítica de $9,32 \pm 0,5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

Agradecimentos

UFSC, CNPq, CAPES.

¹ KOVAL, I. A., GAMEZ, P., BELLE, C., SELMECZI, K., REEDIJK, J. Synthetic models of the active site of catechol oxidase: mechanistic studies. *Chemical Society Reviews*, v.32, p.814-840, 2006.

² GERDEMANN, C., EICKEN, C., KREBS, B. The Crystal Structure of Catechol Oxidase: New Insight into the Function of Type-3 Copper proteins, *Accounts of Chemical Research*, v. 35, p. 183-191, 2002.