

Estudo em Solução de um Complexo Binuclear de Cobre(II): Modelo Mimético para o Sítio Ativo da Enzima Catecol Oxidase

Maryene A. Camargo (PG)*, Renata E.H.M.B. Osório (PG), Ademir Neves (PQ), Bruno Spoganicz (PQ).

Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia, Departamento de Química - Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC 88040-900, Florianópolis – SC, Brasil. *maryene@qmc.ufsc.br

Palavras Chave: catecol oxidase, titulação potenciométrica.

Introdução

A catecol oxidase (CO), também conhecida como o-difenol oxidase, é uma enzima de cobre do tipo III que catalisa exclusivamente a oxidação de catecóis às correspondentes quinonas¹, numa faixa de pH entre 5 e 9. Seu sítio ativo consiste de dois centros de Cu(II) com geometria de pirâmide trigonal, estando cada cobre coordenado por três átomos de nitrogênio de resíduos de histidinas, sendo ponteados por um grupo hidroxio². Visando um melhor entendimento do mecanismo de oxidação mediado pela CO, o estudo potenciométrico de compostos modelos é de extrema relevância. Neste sentido, é apresentado no presente trabalho, os estudos em solução do complexo modelo³ $[\text{Cu}_2(\text{HL})(\mu\text{-OAc})](\text{ClO}_4)_2$ (**1**).

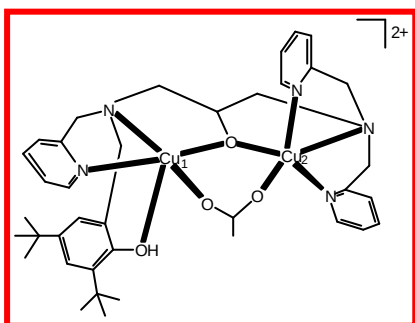


Figura 1 Representação esquemática da estrutura de raios X do cátion complexo (**1**).

Resultados e Discussão

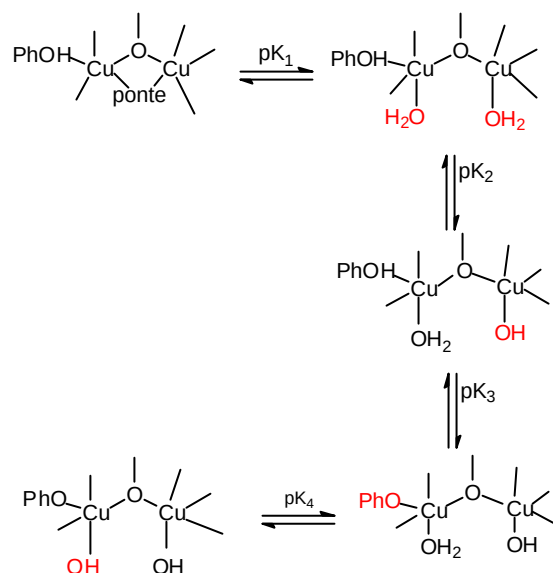
Os estudos de titulação potenciométrica de **1** foram realizados em solução etanol/água (70:30% V/V) devido à baixa solubilidade do mesmo em água. Os resultados obtidos mostraram a neutralização de 4 mol de KOH por mol de complexo na região de pH entre 3,5 e 12. O tratamento destes dados levou à obtenção de quatro constantes de desprotonação, cujos valores são apresentados na Tabela 1. Uma proposta para os equilíbrios observados em solução pode ser vista na Figura 2.

Tabela 1. Valores de pK_a encontrados para **1**.

pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	pK_{a4}
4,32	6,13	8,24	9,43

4,32	6,13	8,24	9,43
------	------	------	------

A primeira constante de desprotonação pode ser atribuída à hidrólise do grupo acetato ponte. A segunda constante é atribuída a desprotonação de uma molécula de água coordenada a um centro de Cu(II). O terceiro próton titulado se refere à desprotonação do grupo fenol terminal. Finalmente, a



quarta constante é atribuída à desprotonação da segunda molécula de água coordenada aos centros de cobre.

Figura 2. Proposta para os equilíbrios observados para o complexo **1** em solução.

Conclusões

Os resultados demonstraram que em solução surge uma espécie aquo-complexo (pK_2), a qual facilita a entrada do substrato e a respectiva transferência de elétrons promovendo a oxidação catalítica do catecol à quinona, tornando o complexo **1** promissor como modelo funcional da CO.

Agradecimentos



1. Solomon, E. I. et al., *Chem Rev.* **1996**, 96, 2573.
2. Klabunde, T., et al. *Nat. Struct. Biol.* **1998**, 5, 1084.
3. Osório, R.H.M.B., et al. *XII Encontro de Química da Região Sul, QI- 43*, **2004**.