

# Estudos cinéticos da oxidação do 3,5-di-*tert*-butilcatecol pelo complexo $[Mn_2(BPBMP-CH_3)(\mu-OAc)_2]ClO_4$

Ricardo Alexandre Alves de Couto(PG)\*, Rosely Aparecida Peralta(PQ), Ademir neves(PQ)

Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Química, Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia - 88040-900, Florianópolis – SC, Brasil. [\\*ricalexcouto@hotmail.com](mailto:ricalexcouto@hotmail.com)

Palavras Chave: Complexo binuclear de manganês, Bioinorgânica, Atividade de Catecolase

## Introdução

A reatividade de complexos metálicos com catecóis e oxigênio molecular tem atraído muita atenção no campo da química bioinorgânica porque a oxidação de catecóis exerce um importante papel em diversos sistemas biológicos, como Catecol dioxigenases que são enzimas mononucleares de manganês ou ferro capazes de realizar a clivagem oxidativa de anéis aromáticos e a Catecol Oxidase que promove a oxidação aeróbica de catecóis à suas correspondentes *o*-quinonas. Apesar serem distintas, ambas reações envolvem um processo envolvendo um intermediário metal-catecolato no ciclo catalítico.<sup>1</sup> Desta forma, apresenta-se neste trabalho, a atividade de catecolase do complexo binuclear de manganês  $[Mn_2(BPBMP-CH_3)(\mu-OAc)_2]ClO_4$  (**1**) na oxidação do substrato 3,5-di-*tert*-butilcatecol (3,5-DtBC).

## Resultados e Discussão

A atividade de catecolase do complexo descrito por Couto e colaboradores<sup>2</sup> foi avaliada espectrofotometricamente na presença do substrato 3,5-di-*tert*-butilcatecol em metanol saturado com oxigênio, acompanhando a formação da 3,5-di-*tert*-butil-*o*-benzoquinona que possui uma banda de absorção característica em 400 nm ( $\epsilon = 1900 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

Foram realizados estudos de reatividade da concentração do complexo em função do pH e em função do substrato em pH = 8,50.

No estudo cinético em função do pH, o experimento consiste da adição de 1 mL de uma solução metanólica do complexo ( $[C]_{\text{final}}=2,5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) a uma cubeta de caminho óptico de 1 cm contendo 2,1 mL de metanol saturado com oxigênio e 100  $\mu\text{L}$  de tampão aquoso (MES – 6,0; 6,5 e TRIS – 7,0; 7,5; 8,0; 8,5; 9,0) a 25°C, conforme mostrado na Figura 1 obtendo pelo ajuste sigmoidal um  $pK_a$  cinético de 8,08. A reação foi iniciada pela adição de 100  $\mu\text{L}$  de solução metanólica de catecol ( $[3,5\text{-DtBC}]_{\text{final}}=5,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ). Em separado a cada medida foi realizada também a determinação cinética sem o catalisador para observar a auto-oxidação. O tratamento cinético dos dados foi através do método das velocidades iniciais.

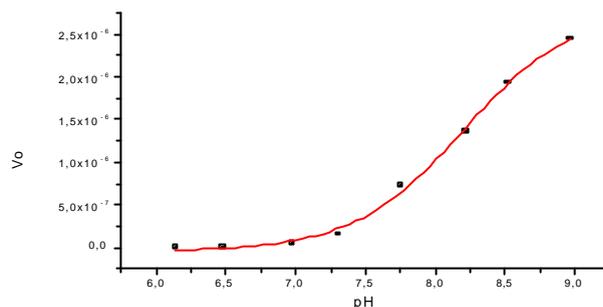


Figura 1. Dependência das velocidades iniciais no pH da oxidação do 3,5-DtBC catalisada pelo complexo **1**.

Os estudos cinéticos em função do substrato foram realizados em pH=8,5 alterando apenas as condições de concentração de substrato ( $[3,5\text{-DtBC}] = 2,5 \times 10^{-4} - 3,6 \times 10^{-3} \text{ M}$ ), sob estas condições observou-se uma cinética de saturação, característico de um comportamento de Michaelis-Menten, sendo o tratamento dos dados através do método de Lineweaver – Burk, fornecendo os seguintes parâmetros:  $V_{\text{max}} = 4,01 \times 10^{-6} \text{ mmol.s}^{-1}$ ,  $K_m = 2,14 \times 10^{-3} \text{ mmol.L}^{-1}$ ,  $K_{\text{ass}} = 467 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$ ,  $k_{\text{cat}} = 0,16 \text{ s}^{-1}$  e  $E = 73,05 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L.s}^{-1}$  (eficiência catalítica).

Assim, o complexo binuclear de manganês apresenta uma cinética de saturação em presença do 3,5-DtBC e exibe um significativo número de ciclos (turnovers).

## Conclusões

O complexo binuclear de valência mista de manganês sintetizado por Couto e colaboradores apresenta atividade de catecolase.

Estudos de titulação potenciométrica estão sendo realizados com o objetivo de se conhecer as espécies presnetes em solução. Desta forma será possível propor um mecanismo para a reação de oxidação do 3,5-DtBC catalisada por **1**.

## Agradecimentos

DQ/UFSC e CNPQ.

<sup>1</sup> Hitomi, Y.; Ando, A.; Matsui, H.; Ito, T.; Tanaka, T.; Ogo, S.; Funabiki, T.. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 3473.

*Sociedade Brasileira de Química ( SBQ)*

<sup>2</sup> Couto, R. A. A., Peralta, R. A., Neves, A., XII BMIC, **2004**, Pbio84, São Carlos, Brasil..