

Síntese e estrutura cristalina de um complexo binuclear inédito do tipo $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-(}m\text{-OH)-Cu}^{\text{II}}$: modelo para o sítio ativo da enzima catecol oxidase

Nicolás A. Rey* (PG), Adailton J. Bortoluzzi (PQ), Ademir Neves (PQ).

Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia - Departamento de Química - Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Universitário, Florianópolis, SC, Brasil, CEP: 88040-900.* nicolas@gmc.ufsc.br

Palavras Chave: cobre(II), complexo binuclear, catecol oxidase.

Introdução

A catecol oxidase é uma metaloenzima binuclear de cobre(II) que catalisa a oxidação de *orto*-difenois às correspondentes *orto*-quinonas. Ela pode ser isolada de um amplo espectro de plantas e frutos, assim como de alguns insetos e crustáceos¹. O sítio ativo desta enzima apresenta dois cátions Cu^{II} a uma distância de 2,90 Å, cada um dos quais coordenado a três resíduos do aminoácido histidina. Um grupo hidroxila ponteia os metais, completando a esfera de coordenação dos mesmos.

Na tentativa de se obter modelos miméticos para o sítio ativo da catecol oxidase, este trabalho descreve a síntese e estrutura cristalográfica de um complexo binuclear inédito (**1**), que contém o motivo estrutural $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-(}m\text{-OH)-Cu}^{\text{II}}$.

Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra o novo ligante simétrico utilizado na síntese do complexo binuclear.

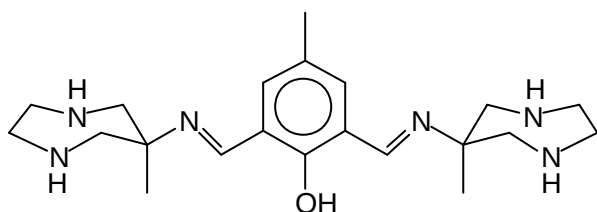


Figura 1. Fórmula estrutural do ligante diimínico HL.

O ligante foi gerado *in situ*, refluxando-se durante 2 horas uma mistura de 2-hidroxi-5-metilisofaldeído (0,17 g 1 mmol) e do heterociclo diazepínico AAZ² (0,26 g; 2 mmol) em MeOH. Ao composto assim preparado, foram adicionados 0,74 g (2 mmol) de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 2 mL de solução aquosa 1 mol/L de NaOH. Cristais de uma coloração verde-escura (0,33 g rendimento de 44%) foram isolados a partir da solução mãe.

Os resultados de análise elementar estão de acordo com a fórmula: $[\text{Cu}_2(m\text{-OH})(\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{ON}_6)](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. %Exper. (%Calc.): **C** 33,37 (33,79); **H** 4,73 (4,86); **N** 10,94 (11,26). **IV (KBr)**: 3404 e 3272 cm^{-1} (ν-OH e

NH); 1643 cm^{-1} (ν-C=N de imina); 1550 cm^{-1} (ν-C=C aromático) e 1082 cm^{-1} (ν Cl-O dos percloratos).

A estrutura molecular do complexo (Figura 2) mostra dois íons Cu^{II} pentacoordenados muito próximos.

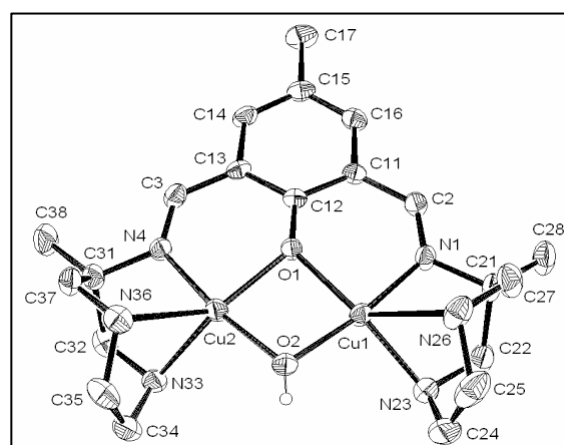


Figura 2. Estrutura de $[\text{Cu}_2(m\text{-OH})(\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{ON}_6)]^{2+}$.

A geometria em torno dos metais é piramidal de base quadrada distorcida (com τ de 0,19 para o Cu1 e 0,34 para o Cu2). A curta distância inter-metálica de 2,896(1) Å é exatamente a mesma presente no sítio ativo da catecol oxidase. O Cu1 é coordenado, em seu plano equatorial, pelo oxigênio do fenolato em ponte (O1), por um nitrogênio de imina (N1), um nitrogênio amínico (N23) e pelo oxigênio da ponte hidroxila (O2). O comprimento médio de ligação Cu1-ligante equatorial é de 1,96 Å. A posição apical é ocupada por um nitrogênio de amina do heterociclo AAZ [Cu1-N26 = 2,524(7) Å]. O Cu2, por sua vez, apresenta uma esfera de coordenação equatorial constituída pelo oxigênio O1, um nitrogênio imínico (N4), o nitrogênio de amina N33 e o oxigênio O2 do íon hidroxila em ponte. A distância média de ligação Cu2-ligante equatorial é de 1,97 Å. A posição apical é ocupada por um nitrogênio amínico do heterociclo AAZ [Cu2-N36 = 2,372(6) Å]. O ângulo de ligação Cu1-O2-Cu2 é igual a 98,1(2)°.

Conclusões

Em virtude das características estruturais discutidas acima, pode-se concluir que **(1)** constitui um ótimo biomimético para o sítio ativo da catecol oxidase.

Agradecimentos

CNPq.

¹ Gerdemann, C.; Eicken, C e Krebs, B. *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 183.

² Peralta, R. A. *et al. Inorg. Chem.* **2005**, 44, 7690.