Estudo das atividades de oxirredutases de complexos de Ferro(III) e de Cobre(II)

Sarah da S. Ferreira¹ (PG)*, Gabrieli L. Parrilha¹ (PG), Josane A. Lessa¹ (PG), Érika S. Bull¹ (PG), Christiane Fernandes¹ (PQ), Adolfo Horn Jr.¹ (PQ). *sarah.ferreira@uenf.br

¹LCQUI, UENF, Campos dos Goytacazes, RJ.

Palavras Chave: oxidação do catecol, catecol dioxigenase, catecol oxidase.

Introdução

Oxirredutases são metaloenzimas que catalisam a transferência de elétrons de um substrato para uma espécie receptora de elétrons, ou que catalisam a transferência de elétrons acoplada a transferência de oxigênio. Entre as metaloenzimas de cobre e ferro que atuam como oxirredutases, pode-se citar a catecol oxidase e a catecol dioxigenase, respectivamente.¹

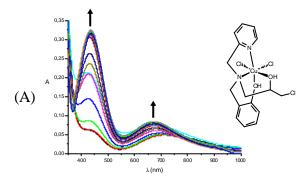
Procurando por compostos sintéticos como modelos estruturais e/ou funcionais para estas metaloenzimas, apresentamos o estudo da reatividade dos complexos $[Cu(H_2BPCINOL)CI_2]$ **1** e $[Fe(HBPCINOL)CI_2]$ **2**, frente ao 3,5-di-*terc*-butilcatecol (3,5- H_2DTBC).

Resultados e Discussão

A síntese e caracterização dos complexos ${\bf 1}$ e ${\bf 2}$ foram previamente descritas. 2,3 As reações destes complexos com o 3,5-H₂DTBC, em quantidades estequiométricas, sob condições aeróbicas e na presença de ${\rm Et}_3{\rm N}$, foram investigadas por espectroscopia UV-Vis em solução de DMSO (Figuras 1).

A Figura 1 (A) mostra que 1 promove a oxidação do 3,5-H₂DTBC a sua respectiva quinona, como pode ser observado através do desenvolvimento da intensa banda de absorção próxima a 400 nm, característica do 3,5-di-terc-butil-o-benzoquinona.⁴ Por outro lado quando o estudo é realizado com o complexo de ferro, um comportamento distinto é observado. É possível notar o rápido desenvolvimento de duas bandas intensas em 710 e 460 nm, atribuídas à banda de TCLM DTBC²⁻→Fe^{III}. A atividade do complexo 2 na clivagem do 3,5-H2DTBC foi determinada através do monitoramento decréscimo destas bandas com o tempo. A redução das intensidades mostrada na Figura 1 (B), indica que 2 é capaz de promover a clivagem do 3,5-H₂DTBC.⁵

Embora estes complexos possuam estruturas similares, a presença de diferentes íons metálicos assim como seus diferentes estados de oxidação podem contribuir para os diferentes modos de interação destes complexos com o 3,5-H₂DTBC.



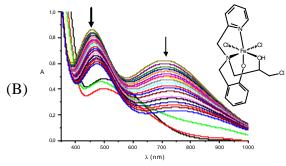


Figura 1. Acompanhamento espectral da reação entre **1** (A) e **2** (B) com 3,5-H₂DTBC e suas respectivas estruturas.

Conclusões

O complexo 1 é hábil em oxidar o 3,5-H₂DTBC à sua respectiva o-quinona e pode então ser considerado um modelo funcional para a catecol oxidase, enquanto o complexo 2 mostrou-se um bom modelo funcional para a catecol dioxigenase.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPERJ.

¹ Kaim W. e Schwederski, B. *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life. An introduction and Guide.* John Wiley & Sons, Chichester, **1994**.

² Bull, E. S.; Lessa, J. A.; Horn, A. Jr.; Bortoluzzi, A. J.; Catharino, R. R.; Benassi Neto, M.; Eberlin, M. N.; Kanashiro, M. M. e Côrtes, F. H. *XIII BMIC*, Fortaleza, **2006**.

³ Silva, J. S.; Horn, A. Jr.; Fernandes, C. e Drago, V. 27^a Reunião Anual SBQ. Salvador, **2004.**

⁴ Than, R.; Feldmann, A. A. e Krebs, B. Coord. Chem. Rev. 1999, 182, 211

⁵ Velusamy, M.; Mayilmurugan, R. e Palaniandavar, M. *J. Inorg. Biochem.* **2005**, 99, 1032.