

Síntese e Caracterização do Complexo $[Cu_2(8H2MQ)_4]$ como Modelo para Catecol Oxidase.

Clovis Piovezan (PG)^a, Luiz Everson da Silva (PQ)^b, Ademir Neves (PQ)^a.

^aDepartamento de Química, Laboratório de Química Bioinorgânica e Cristalografia (LABINC), Universidade Federal de Santa Catarina, CEP 88040-900 Florianópolis, SC. ^bDepartamento de Química, Laboratório de Pesquisa Química em Produtos Naturais (LPQPN), Universidade Federal de Mato Grosso, CEP 78060-900 Cuiabá, MT.

Palavras Chave: Catecol Oxidase, Cobre, Complexos Binucleares.

Introdução

A catecol oxidase é o terceiro membro do grupo das metaloenzimas de cobre do tipo III. Esta enzima catalisa a oxidação de catecóis às correspondentes o-quinonas, sem apresentar atividade sobre tirosinas. As quinonas resultantes são altamente reativas e se auto-polimerizam, formando o pigmento escuro melanina. As estruturas cristalinas das formas oxidada e reduzida da catecol oxidase isolada da batata doce foram determinadas por cristalografia de raios X^1 . A forma oxidada consiste de dois centros de Cu(II) com geometria pirâmide trigonal, estando cada cobre coordenado por três átomos de nitrogênio de resíduos de histidinas e um grupo hidróxido fazendo ponte entre os dois centros metálicos. A presença de centros binucleares de cobre na enzima catecol oxidase tem induzido químicos de coordenação a sintetizar e caracterizar complexos binucleares de cobre como modelos para este sistema natural. A determinação das propriedades dos complexos e comparação com as propriedades das enzimas contribui na elucidação de aspectos funcionais ainda não totalmente esclarecidos nestes sistemas.

Resultados e Discussão

O complexo $[Cu_2(8H2MQ)_4]$ foi preparado pela reação da 8-hidroxi-2-metilquinolina (8H2MQ) (100mg - 0,6281mmol) com acetato de cobre (II) (62,7mg - 0,3140) em meio metanólico conforme procedimento descrito com rendimento de 80% ^[2].

Este complexo foi caracterizado por: **CHN%** $C_{40}H_{32}Cu_2N_4O_4$ calculado (encontrado) C 63,17 (63,53), H 4,21 (4,57) N 7,37 (7,08). **UV-vis:** (solvente: CH_2Cl_2) 300nm $\epsilon = 9300 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ($p\pi \rightarrow d\pi$) e 396nm $\epsilon = 10100 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ($p\pi \rightarrow d\pi$) ambas TCLM. **VC:** (solvente: CH_2Cl_2 ; ET: carbono vítreo; ER: Ag/Ag⁺; ES: Pt; Eletrólito suporte: [TBA]PF₆) duas ondas irreversíveis correspondente aos processos; -0,77 V Cu^{II}/Cu^I, -0,96 V Cu^{II}/Cu^I, -0,60 V Cu^{II}/Cu^I e -0,23 V Cu^{II}/Cu^I vs NHE, **EPR:** (solução CH_3CN 77 K) foi observado um sinal axial de quatro linhas típico para um sistema mononuclear de Cu²⁺ indicando uma fraca interação entre os sítios de

cobre através das pontes fenolato confirmado pelo baixo ângulo entre Cu-O_{ph} (79,56°), apresentando como principais parâmetros; $g_{\parallel} = 2,2805$ $g_{\perp} = 2,0810$ $A_{\parallel} = 150 \text{ G}$ $A_{\perp} = 33 \text{ G}$ $g_b = 2,1475$ $A_b = 72 \text{ G}$ e $G = 3,46$, simulados com o auxílio do programa WinEPR[®]. **Difratometria de Raios X:** A estrutura do complexo $[Cu_2(8H2MQ)_4]$ revela uma distância média Cu-O_{ph} equatorial de 1,89 Å e Cu-O_{ph} apical 2,35 Å, Cu-N 2,10 Å uma distância Cu-Cu de 4,26 Å e um ângulo Cu-O_{ponte}-Cu de 79,56°.

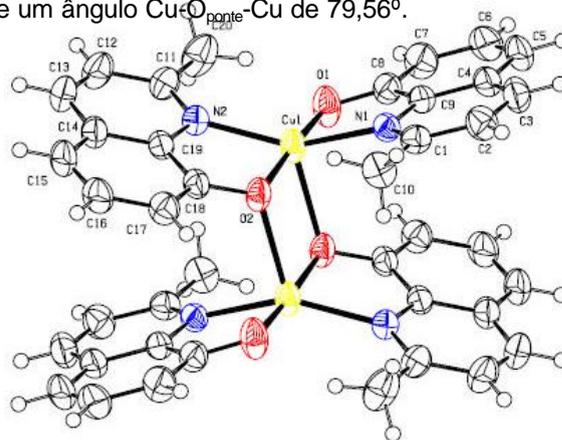


Figura 01: estrutura ORTEP do complexo $[Cu_2(8H2MQ)_4]$

Conclusões

Neste trabalho foi sintetizado e caracterizado um complexo binuclear de cobre como modelo para catecol oxidase. Os átomos de cobre encontram-se em uma geometria pirâmide de base quadrada com uma fraca interação entre os centros metálicos sendo que os pontos lábeis para coordenação encontram-se em lados opostos do complexo. O próximo passo é testar a reatividade frente a oxidação do substrato 3,5-di-*terc*-butilcatecol como modelo para catecol oxidase. ^[3]

Agradecimentos



¹ Klabunde, T., Eicken, C., Sacchetti, J., C.; Krebs, B., *Nature America*. V. 5, n. 12, p. 1084-1090, 1998.

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

² Macías, B.; Villa, M.V.; Fiz, E.; García, I.; Castiñeiras, A.; Gonzalez-Alvarez, M.; Borrás J. ; **J. Inorganic. Bio.** 88, 101-107, 2002.

³ Piovezan, C.; Silva, L.E.; Neves, A; **Submetido a SBQ 2007.**