

Estudo da Reatividade do Complexo $[Cu_2(8H_2MQ)_4]$ como Modelo para Catecol Oxidase.

Clovis Piovezan (PG)^a, Luiz Everson da Silva (PG)^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

No sítio ativo de numerosas enzimas, dois íons metálicos adjacentes trabalham cooperativamente para a transformação de diversas moléculas. Sítios binucleares de cobre têm um papel fundamental na química do oxigênio biológico e, conseqüente mente, o entendimento da estrutura e aspectos funcionais destas metaloenzimas tem sido objeto de vários estudos [1]. Um proeminente membro desta classe de proteínas de cobre é a catecol oxidase. Esta enzima catalisa a oxidação de catecóis às correspondentes o-quinonas, sem apresentar atividade sobre tirosinas. As estruturas cristalinas das formas oxidada e reduzida da catecol oxidase isolada da batata doce foram determinadas por cristalografia de raios X [2]. Um grande número de compostos mono e binucleares de cobre tem sido investigados como modelos biomiméticos na oxidação do catecol. 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

A atividade catalítica do complexo $[Cu_2(8H_2MQ)_4]$ na oxidação do 3,5-di-*tert*-butilcatecol (dtbc) foi determinada espectroscopicamente, monitorando o aparecimento da banda em 400 nm, característica do 3,5-di-*tert*-butil-o-benzoquinona em metanol, a 25 °C. Inicialmente estudou-se a variação do pH para determinar o pH onde a atividade é máxima.

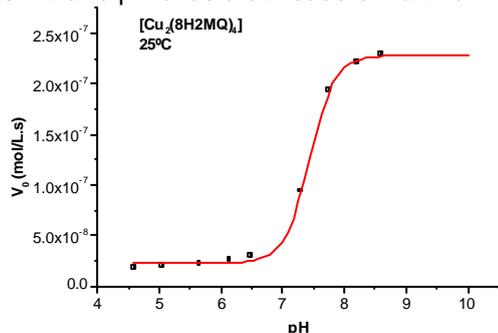


Fig 01: Estudo da variação do pH para o complexo $[Cu_2(8H_2MQ)_4]$

30^o Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

O complexo apresentou melhor reatividade em torno do pH 8 (similar ao da enzima). No experimento do excesso de substrato foi mantida uma concentração fixa do complexo em $2,45 \cdot 10^{-5}$ mol/L e variado o substrato em uma proporção de 50 a 500 vezes em relação à concentração do complexo. Para os dados obtidos foi verificada a possibilidade da reação seguir o mecanismo enzimático proposto por Michaelis-Menten. Neste mecanismo atinge-se a saturação em condições de excesso de substrato. Os parâmetros característicos do mecanismo (K_M , k_{cat} , V_{max} , K_{ass}), são obtidos pelo gráfico de $1/V_0$ vs $1/[S]$ descrito por Lineweaver-Burk.

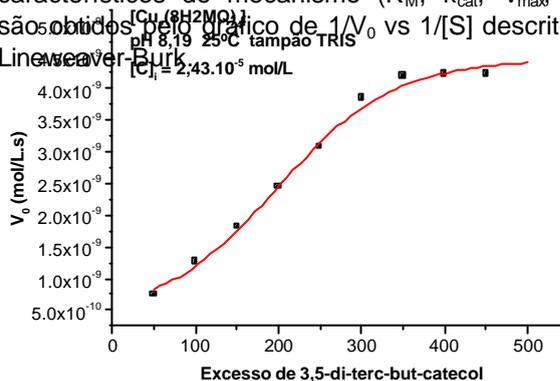


Fig 02: Estudo da variação do substrato frente ao complexo $[Cu_2(8H_2MQ)_4]$.

Conclusões

O complexo apresentou reatividade na oxidação do 3,5-di-*tert*-butilcatecol a correspondente o-quinona em metanol a 25 °C, tampão TRIS (pH 8,19). Os principais parâmetros cinéticos foram calculados através do gráfico $1/V_0$ vs $1/[S]$ e apresentaram os seguintes valores: $V_{max} = 1,24 \cdot 10^{-8}$ mol/L, $K_M = 796$ mol/L, $k_{cat} = 5,1 \cdot 10^{-4}$ s⁻¹, $K_{ass} = 1,25 \cdot 10^{-3}$ L/mol sendo estes valores comparáveis com a literatura [3-4].

Agradecimentos

CNPq, DQ-UFSC

¹ Solomon, E. I., Sundaram, U.M., Machonkin, T.E. **Chem. Rev.** 96

2563, 1996.

² Klabunde, T., Eicken, C., Sacchettini, J., C.; Krebs, B., **Nature America.** V. 5, n. 12, p. 1084-1090, 1998.

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

³ Neves, A, Rossi, L.; **J. Braz. Chem. Soc.** V. 12, n. 6, 747-754, 2001.

⁴ Neves, A, Rossi, L.; **Inorg. Chem.** 41, 1788-1794, 2002.