

Modelagem Molecular de Complexos de Cobre e Zinco do Ligante Bis(2-hidroxibenzil)(2-piridiletil)amina (H₂BBEPA)

Carlos E. V. de Moura* (IC), Sérgio P. Machado(PQ), Juan O. M. Herrera(PQ), Marciela Scarpellini(PQ)
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química
E-mail: carlosevmoura@ufrj.br

Avenida Athos da Silveira Ramos, 149 Bloco A – sala 632 - CEP 21941-909 - Cidade Universitária - Rio de Janeiro – RJ
Palavras Chave: Química Bioinorgânica, Compostos de Coordenação, Modelagem Molecular

Introdução

Metaloproteínas são produtos naturais que em essência são complexos metálicos altamente elaborados, onde o ligante é uma cadeia polipeptídica estruturada. Ligantes polinucleares não-simétricos têm sido sugeridos para melhor modelar metalobiossítios, visto que os metais em tais sítios encontram-se frequentemente em ambientes química e geometricamente distintos.

Uma importante metaloproteína, presente em diversos sistemas biológicos, é a Galactose Oxidase. Participante do metabolismo da galactose, atua como catalisador em etapas de oxirredução de alcoóis primários em seus respectivos aldeídos. Este processo catalisado é estereoseletivo, evitando a transformação de qualquer outro grupo hidroxila que não primário.

A estrutura química do sítio ativo da Galactose Oxidase é constituída de um centro metálico de cobre e dos aminoácidos histidina e tirosina como ligantes. Para mimetizar estes aminoácidos, uma estratégia sintética pesquisada é a de se utilizar ligantes que possuam grupos piridínicos e fenólicos.

Uma alternativa proposta, então, é a utilização do ligante bis(2-hidroxibenzil)(2-piridiletil)amina (H₂BBEPA) para mimetizar o sítio ativo desta proteína.

O objetivo deste trabalho é o estudo teórico de compostos de coordenação binucleares dos metais de transição cobre e zinco com o ligante H₂BBEPA, buscando prever a relação entre estrutura e reatividade destes, de forma a avaliar sua capacidade de mimetizar tal enzima.¹

Resultados e Discussão

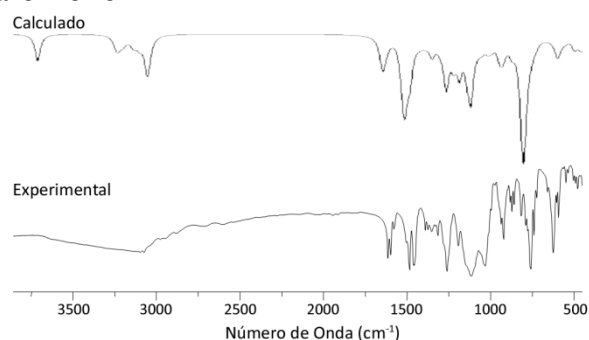
Os cálculos foram realizados utilizando-se o software GAUSSIAN 3W®. O método escolhido foi o da Teoria do Funcional da Densidade (DFT). O conjunto de bases utilizado foi o de Los Alamos (LanL2DZ) com o funcional B3LYP. Para este trabalho foram calculadas as estruturas otimizadas e frequências vibracionais.

Os resultados da modelagem molecular para o complexo de cobre foram comparados com dados experimentais de análise por difração de raios X e espectroscopia de infravermelho (Tabela 1 e Figura 1).

Tabela 1. Distâncias de Ligação obtidas para um centro metálico do composto [Cu(HBBEPA)]₂²⁺

Ligação Química	DFT - B3LYP LanL2DZ (Å)	Difração de Raios X (Å)	Erro Relativo (%)
Cu ₁ – N ₁	2,0671	2,1433	3,55
Cu ₁ – N ₂	1,9784	2,0124	1,69
Cu ₁ – O ₁	1,9467	1,9719	1,28
Cu ₁ – O ₂	1,9888	2,0469	2,84

Figura 1. Espectros vibracionais obtidos por modelagem molecular e espectroscopia de infravermelho



Através da análise dos orbitais de fronteira observa-se, para o composto de cobre, a forte participação dos orbitais do centro metálico e dos fenolatos na formação dos orbitais HOMO, enquanto o orbital LUMO possui a participação dos grupos piridina do ligante. O composto de zinco apresenta, para ambos os orbitais, a formação dada pelos anéis piridínicos do ligante.

Conclusões

O método de modelagem molecular a nível de DFT é bem satisfatório quando aplicado a este tipo de composto, apresentando bons resultados e servindo de suporte ao trabalho de síntese em laboratório.

Quanto à análise dos orbitais de fronteira, podemos observar a importância do ligante, em especial dos grupos piridina, na formação dos orbitais LUMO de ambos os compostos estudados.

Agradecimentos

À FAPERJ e ao CNPq pelo apoio financeiro.

¹Machado, S.P.; Assumpção, A.M.C.; Lanznaster, M.; Vencato, I.; Bortoluzzi, A.J.; Gallardo, H.; Neves, A.J. *Braz. Chem. Soc.* **2006**, *17*, 2, 289-295.