

## Propriedades eletroquímicas de complexos de cobre(II) e suas correlações com a enzima galactose oxidase e radicais metalo-fenoxil

Lis R. V. Favarin<sup>1\*</sup> (IC), Geziel R. Andrade<sup>1</sup> (IC), Natália A. Cabeza<sup>1</sup> (IC), Renata H. M. B. Osório<sup>2</sup> (PG), Ademir Neves<sup>2</sup> (PQ), Ademir dos Anjos<sup>1</sup> (PQ). E-mail: lisregiane@hotmail.com

<sup>1</sup>CPTREN, Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, Rua Emilio Mascoli, 275, CEP 79950-000, Naviraí/MS.

<sup>2</sup>LABINC, Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Trindade, CEP 88040-900, Florianópolis/SC.

Palavras Chave: eletroquímica, cobre(II), GAO, fenoxil.

### Introdução

As propriedades redox de complexos metálicos são de suma importância no entendimento de vários mecanismos químicos e bioquímicos, em especial, aqueles que ocorrem no sítio ativo de enzimas e processos biotecnológicos. Um exemplo bastante interessante é o da enzima galactose oxidase (GAO), onde o mecanismo catalítico é predominantemente redox com a participação de processos baseados tanto no metal (par redox  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ ) quanto na formação de espécies radicalares (fenoxil: par redox  $\text{ArO}/\text{ArO}^{\bullet}$ ).<sup>1-3</sup> Nesse trabalho apresentamos um estudo comparativo entre as propriedades eletroquímicas de três complexos de cobre(II) e suas interações com a enzima GAO, o que inclui a formação de radicais fenoxil.

### Resultados e Discussão

Os complexos mononucleares de cobre(II) foram obtidos com elevado grau de pureza, sendo devidamente caracterizados por diversas análises físico-químicas, conforme descrito na literatura.<sup>1-3</sup> O comportamento eletroquímico dos complexos foi investigado através das técnicas de voltametria cíclica, voltametria de diferencial de pulso e/ou voltametria de onda quadrada (Condições analíticas:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  0,1 mol  $\text{dm}^{-3}$  [(TBA)PF<sub>6</sub>]; eletrodo trabalho, platina; contra-eletrodo, platina; referência, Ag/Ag<sup>+</sup>. Os valores dos potenciais foram referenciados vs. Fc<sup>+</sup>/Fc, onde  $E_{1/2}(\text{Fc}^+/\text{Fc}) = 385$  mV vs. Ag/Ag<sup>+</sup>).

Todos os complexos apresentaram processos centrados tanto no centro metálico de cobre(II), quanto no ligante, ou seja, processos baseados na formação dos radicais fenoxil. Os complexos de cobre apresentam valores negativos bastante acentuados nos respectivos potenciais de redução, quando comparados aos potenciais de outros complexos de cobre descritos na literatura.<sup>1</sup> Isto reflete a capacidade doadora de elétrons dos grupos *terc*-butil, presentes nas posições *orto*- e *para*- relativa aos grupos fenólicos, o que provoca um aumento na basicidade e na capacidade doadora destes grupos fenólicos, dificultando os processos de redução.

A substituição do grupo etilenodiamino, presente no complexo **1**, pelo grupo propanodiamino nos complexos **2** e **3** é responsável pelo deslocamento para potenciais mais positivos nestes últimos complexos (deslocamento anódico). Ocorre um deslocamento de -1162 mV vs. Fc<sup>+</sup>/Fc no complexo **1** para -1107 mV vs. Fc<sup>+</sup>/Fc e -1000 mV vs. Fc<sup>+</sup>/Fc nos complexos **2** e **3**, respectivamente. Esta variação nos potenciais origina-se provavelmente na maior estabilização no centro de  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , ocasionada pela predominância de anéis quelatos de seis membros (três em virtude do grupo propanodiamino) nos complexos **2** e **3** quando comparado ao complexo **1** (dois em virtude do grupo etilenodiamino).

Os processos reversíveis anódicos encontrados nos voltamogramas dos complexos **1** e **2**, são atribuídos a formação da espécie  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{HL}^{\bullet})]^{2+}$  com potenciais ( $E_{1/2}$ ) de 368 e 381 mV vs. Fc<sup>+</sup>/Fc, respectivamente. Já no voltamograma cíclico do complexo **3** aparecem duas ondas reversíveis na região anódica que correspondem a formação das espécies  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\bullet})]^+$  e  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\bullet\bullet})]^{2+}$  com potenciais ( $E_{1/2}$ ) de -91 e 393 mV vs. Fc<sup>+</sup>/Fc. O aparecimento de um ou dois radicais, nestes casos, está condicionado a coordenação do átomo de oxigênio como fenolato. Um potencial de 410 mV vs. ENH (ou 10 mV vs. Fc<sup>+</sup>/Fc) é reportado para o par redox fenolato/fenoxil na GAO<sup>1</sup>, sendo os valores dos potenciais obtidos para os complexos de cobre neste trabalho muito próximos.

### Conclusões

Desta forma, os resultados aqui encontrados, com a obtenção de processos centrados tanto no ligante quanto no metal, colocam os complexos como bons modelos funcionais para a GAO, permitindo a formação de espécies metalo-fenoxil.

### Agradecimentos

Agradecimentos a FUNDECT, ao LABINC e ao PIBIC/UEMS.

<sup>1</sup> dos Anjos, A. *Tese de Doutorado*. UFSC. 2005, 241 p.

<sup>2</sup> dos Anjos, A.; Neves, A. et. al. *Inorg. Chem. Comm.* 2005, 8, 249.

<sup>3</sup> Favarin, L. R. V.; dos Anjos, A. et. al. *Anais do ENIC*. 2010. <http://periodicos.uems.br/index.php/enic/issue/archive>.