

## Estrutura de um novo complexo modelo binuclear de cobre(II) e seus estudos cinéticos sobre a promiscuidade catalítica.

Marcos Paulo da Silva (IC)<sup>1\*</sup>, Maryene A. Camargo (PQ)<sup>1</sup>, Bernardo de Souza (PG)<sup>1</sup>, Ademir Neves (PQ)<sup>1</sup>, Adailton J. Bortoluzzi (PQ)<sup>1</sup>, Eduardo E. Castellano(PQ)<sup>2</sup>. marcos\_vit@hotmail.com

<sup>1</sup>Universidade Federal de Santa Catarina – Departamento de Química Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia - Campus Universitário - Florianópolis – SC – Brasil.

<sup>2</sup>Departamento de Física, Universidade de São Paulo – São Carlos – SP - Brasil

Palavras Chave: Cobre (II), estrutura, hidrolase, oxidase, promiscuidade catalítica.

### Introdução

Denomina-se promiscuidade catalítica como a capacidade ambígua de um sítio ativo de catalisar mais de uma transformação química sob diferentes substratos<sup>1</sup>. Essa habilidade tem grande relevância, entre elas biológica ao quebrar o paradigma de especificidade enzimática, bem como abre novas possibilidades para catálise industrial. Neste trabalho são apresentados a estrutura de um novo complexo binuclear de cobre(II) (**1**) e alguns resultados referentes ao estudo da promiscuidade catalítica dependente do pH.

### Resultados e Discussão

O complexo **1** foi sintetizado<sup>2</sup> e monocristais adequados para cristalografia de raios-X foram obtidos, a partir de recristalização em acetona/isopropanol. O diagrama ORTEP da estrutura pode ser visualizado na Figura 1.

O complexo **1** cristaliza numa célula triclinica, grupo espacial P-1. A análise estrutural de raio-X revela um complexo catiônico  $[\text{Cu}_2\text{L}(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-ClO}_4)]^+$  com um íon perclorato de contra-íon.

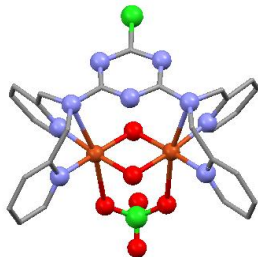


Figura 1. Estrutura ORTEP para o complexo **1**.

O estudo da reatividade do complexo **1** foi realizado para duas reações diferentes: a de oxidação do 3,5-di-tert-butilcatecol e a de hidrólise do 2,4-di-nitrofenilfosfato, modelos para reações de enzimas da classe das oxidases e das nucleases, respectivamente. O gráfico do efeito de pH para as duas reações está mostrado na Figura 2. Nota-se que a atividade é variável em função do pH, bem como o tipo de reação que é catalisada.

A fim de se estudar a razão de tal promiscuidade seletiva ao pH, estudo de titulação potenciométrica foi realizado, o qual confirmou o padrão e permitiu

uma melhor elucidação das espécies ativas envolvidas. A Figura 3 representa o diagrama de espécies obtido através desta titulação.

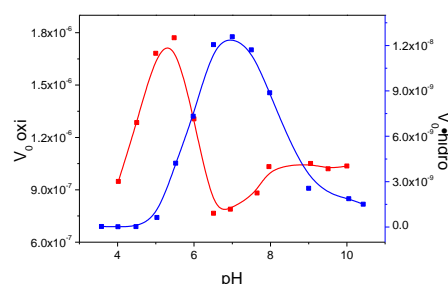


Figura 2. Efeito de pH para as reações de oxidação (vermelho, MeOH/H<sub>2</sub>O 30:1) e hidrólise (azul, CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O 1:1) para o complexo **1** a 25°C.

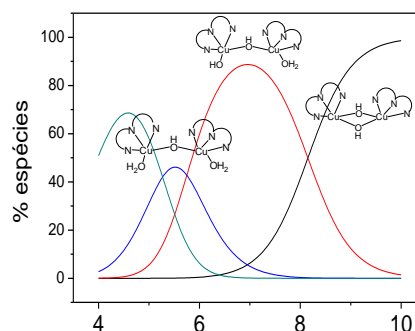


Figura 3. Diagrama de espécies para o complexo **1** em CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O 1:1 a 25°C, 0,1 M KCl.

### Conclusões

O complexo **1**, cuja estrutura de raios-X foi resolvida, possui uma promiscuidade catalítica marcante, que depende bastante do pH no qual é utilizado em função das espécies ativas geradas em solução.

### Agradecimentos

Os autores agradecem a UFSC, CNPq, CAPES, FAPESC e INCT-Catálise pelo suporte financeiro.

<sup>1</sup> Rey, A.N.; Neves, A.; Almeida *et al.* *Int. J. of Quant. Chem.* **2009**, *110*, 1432-1442.

<sup>2</sup> Silva, M. P.; Camargo, M. A *et al.* *SBQSUL* **2010**.