

[Cu₂(BEPA-NO₂)₂]•2ClO₄: Caracterização e Reatividade na Oxidação de 3,5-di-*terc*-butilcatecol

Elizabeth T. Souza (PG)^a, Érica de M. Azevedo(IC)^a, Jackson L. Resende^b, Sérgio P. Machado (PQ)^a, Roberto B. Faria (PQ)^a, Marciela Scarpellini (PQ)^a

^aLDCB - Laboratório de Desenvolvimento de Compostos Bioinorgânicos, Instituto de Química, UFRJ; CEP 21949-909, Rio de Janeiro, RJ. bethytx@iq.ufrj.br

^bLDRX- Laboratório de Difração de Raios X, Instituto de Química, UFF; CEP 24020-150, Niterói, RJ

Palavras Chave: complexo de cobre(II), processos oxidativos, estudos cinéticos.

Introdução

Sabendo-se que a quebra oxidativa de catecóis é a última etapa na biodegradação de moléculas aromáticas no meio ambiente e que, muitos componentes de manchas são polifenólicos com funções *orto*-dihidroxilas (catecóis), o estudo de reações de oxidação de 3,5-di-*terc*-butilcatecol torna-se de grande interesse. As catecoldioxigenases, encontradas em diversas bactérias do solo, possuem íons de um metal do bloco d em seu sítio ativo. Estas são capazes de degradar compostos aromáticos como também utilizá-los para seu desenvolvimento. Nos sistemas biológicos, catecóis podem ser decompostos através de reações de clivagem intra ou extradiol pelas dioxigenases, ou convertidos a quinonas pela ação da tirosinase e da catecol oxidase (ou catecol dioxigenases). Neste trabalho, são apresentados a síntese, a caracterização e a reatividade de um complexo binuclear de Cu(II) empregando o ligante HBEPA-NO₂.

Resultados e Discussão

O complexo **1** foi sintetizado a partir de quantidades equimolares de Cu(ClO₄)₂•6H₂O e do ligante HBEPA-NO₂ em metanol. Monocristais adequados à resolução da estrutura cristalina por difração de raios X foram obtidos da solução mãe. A análise elementar de CHN calculada para o complexo **1** concorda com a fórmula C₂₈H₂₈Cl₂Cu₂N₆O₁₄: C, 38,59; H, 3,57; N, 9,31. Encontrada: C, 39,14; H, 3,28; N, 9,51 %. O espectro vibracional do complexo **1** foi registrado em KBr e apresenta bandas típicas do ligante BEPA-NO₂ com pequenos deslocamentos, evidenciando a coordenação ao centro metálico. IV (KBr): HBEPA-NO₂: [ν(N-H_{sec})]: 3449 cm⁻¹; [ν(CH_{Ar})/[ν(CH_{Al})]: 3082-2936 cm⁻¹; [ν(C=N_{pirid})/C=C_{ar}]: 1594-1482 cm⁻¹; [ν(CO)]: 1250 cm⁻¹; [δ(CH_{Ar})]: 780 cm⁻¹; [δ(OH)]: 1387 cm⁻¹; [ν(NO)]: 1334 cm⁻¹. **Complexo 1**: [ν(N-H_{sec})]: 3529 cm⁻¹; [ν(CH_{Ar})/[ν(CH_{Al})]: 3101-2989 cm⁻¹; [ν(C=N_{pirid})/C=C_{ar}]: 1608-1485 cm⁻¹; [ν(CO)]: 1275 cm⁻¹; [δ(CH_{Ar})]: 794 cm⁻¹; [ν(NO)]: 1335 cm⁻¹.

UV-Vis (Metanol): λ_{max}/nm(ε/L mol⁻¹): 662 (374); 370 (33390); 260 (ombro). O complexo **1** cristaliza na forma de monocristais verdes e apresenta uma estrutura binuclear, onde cada íon Cu(II) está

coordenado a um ligante BEPA-NO₂⁻ e unidos por duas pontes fenóxido. Cada centro metálico está coordenado por um átomo de nitrogênio piridínico e um átomo de nitrogênio amínico, ocupando posições *cis* entre si e dois átomos de oxigênio dos fenóxidos também *cis* entre si (Fig. 1).

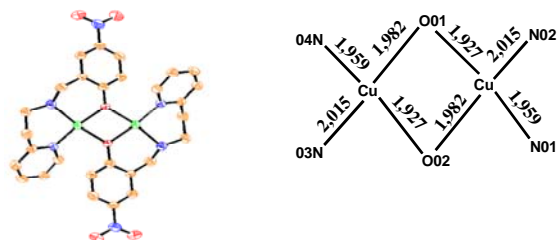


Figura 1. ORTEP² e esquema das principais distâncias de ligação do complexo **1**.

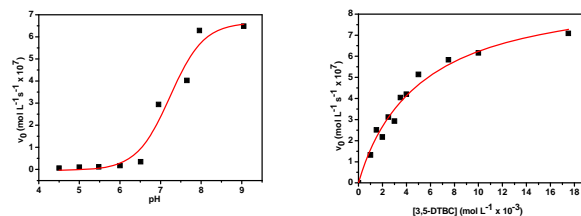


Figura 2. Perfil de pH (esquerda) e dependência da velocidade de reação com a concentração do substrato 3,5-DTBC (direita) para o complexo **1**.

O perfil de pH do complexo **1** na reação de oxidação do 3,5-DTBC determinou um pK_a cinético de 7,23 (Fig. 2). O ajuste de Michaelis-Mentem da dependência da velocidade com a concentração de substrato forneceu os seguintes parâmetros: K_M = 5,1 ± 0,7 × 10⁻³ mol L⁻¹; k_{cat} = 2,17 × 10⁻² s⁻¹; eficiência catalítica = 4,27.

Conclusões

O ligante tridentado HBEPA-NO₂ formou um complexo binuclear de Cu(II) estável com elevada eficiência catalítica para a oxidação de 3,5-DTBC.

Agradecimentos

CAPES, FAPERJ, CNPq, PGQu e LDRX-UFF.

¹ Martins, L. R., *et al.*, *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 1218.

² Farrugia, L. J. *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565.