

# Reatividade do complexo binuclear de Manganês $[\text{Mn}^{\text{III}}(\mu\text{OAc})_2\text{Mn}^{\text{II}}\text{py}_3\text{mff}]\text{ClO}_4$

\*Claudia Pereira (IC), Ademir Neves(PQ), Rosely A. Peralta (PQ)

\* claudiakrauser@hotmail.com

Universidade Federal de Santa Catarina – Departamento de Química

Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia - Campus Universitário - CEP 88040-900 – Florianópolis – SC – Brasil.

Palavras Chave: Catecolase, Manganês, Reatividade, Biomiméticos.

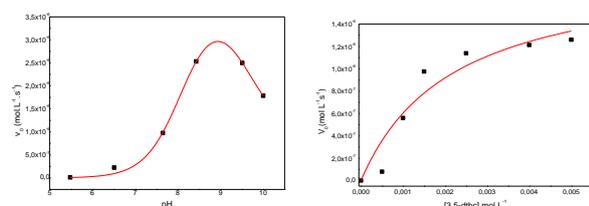
## Introdução

A utilização de complexos metálicos visando mimetizar metaloenzimas tem sido explorada por muitos pesquisadores. O estudo de modelos para a enzima catecol oxidase são importantes, tendo-se em vista as suas possíveis aplicações em biotecnologia<sup>1</sup>. A fim de investigar a capacidade desses compostos de coordenação para catalisar a reação de oxidação do catecol para quinona (atividade catecolase), no presente trabalho foi realizado o estudo da reatividade do complexo binuclear de manganês  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\mu\text{OAc})_2\text{Mn}^{\text{II}}\text{py}_3\text{mff}]\text{ClO}_4$ .

## Resultados e Discussão

O ligante  $\text{H}_2\text{py}_3\text{mff}^2$  e o complexo de valência mista de manganês  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\mu\text{OAc})_2\text{Mn}^{\text{II}}\text{py}_3\text{mff}]\text{ClO}_4$ <sup>3</sup> foram sintetizados de acordo com as rotas sintéticas descritas na literatura.

A atividade do complexo foi determinada usando o substrato 3,5-di-terc-butilcatecol (3,5-dtbc) seguindo espectrofotometricamente o aumento da absorbância devido a formação de 3,5-di-terc-butilquinona ( $\lambda_{\text{max}} = 400 \text{ nm}$ ), em condições de excesso de substrato. A dependência do pH da reação de oxidação de 3,5-dtbc foi avaliada a partir de pH 5,5-10,0 e, pode ser observado um perfil em forma sigmoidal (Figura 1, esquerda). O gráfico apresenta uma região onde a velocidade da reação é independente do pH e uma faixa intermediária onde a velocidade é influenciada pelo aumento do pH apresentando um pH ótimo para a reação igual a 8,5 e um  $\text{pK}_a$  cinético igual a 7,8.



**Figura 1.** Dependência da velocidade da reação com o pH (esquerda) em solução  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  30:1. Condições: [complexo]=  $2,4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ; [3,5 dtbc]=  $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; [tampões]=  $3,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e dependência da velocidade de reação com a [3,5-dtbc] na oxidação do substrato ( à direita) Condições: [complexo]=  $2,4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ; [3,5 dtbc]=

$2,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} - 36,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ; [tampões]=  $3,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

A dependência das velocidades iniciais sobre a concentração de 3,5-dtbc usando o complexo como catalisador foi investigada a 25°C em pH 8,5 e revelou cinética de saturação com um comportamento como mostra a figura 1 (à direita). Percebe-se que com o aumento da concentração do substrato, ocorre uma tendência a um perfil de saturação, sugerindo que a reação de oxidação ocorre com a formação de um intermediário complexo-substrato podendo assim ser tratado com o modelo de Michaelis-Menten<sup>4</sup>.

Os parâmetros cinéticos foram obtidos a partir do tratamento não-linear de Michaelis-Menten (Tabela 1).

$V_{\text{máx}}$ ( $\text{mol.L}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) $\times 10^{-6}$	$K_M$ ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) $\times 10^{-3}$	$k_{\text{cat}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$K_{\text{ass}}$ ( $\text{mol}^{\dagger}.\text{L}$ )	$k_{\text{cat}}/K_M$ ( $\text{L.mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) $\times 10^{-3}$
1,9312	2,21	0,0805	452,488	36,42

**Tabela 1.** Parâmetros cinéticos.

## Conclusões

O estudo cinético da atividade mimética da catecolase foi realizado espectrofotometricamente, monitorando-se a transformação oxidativa do 3,5-di-terc-butilcatecol na o-quinona correspondente. Os parâmetros cinéticos foram determinados pelo emprego do modelo de Michaelis-Menten, que demonstrou que o novo complexo mimetiza a atividade da catecol oxidase.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES, FAPESC.

1 LIU, C.; WANG, M.; ZHANG, T.; SUN, DNA hydrolysis promoted by di- and multi-nuclear metal complexes. **Coordination Chemistry Reviews**. v. 248, 147-185, 2004.

2 PIOVEZAN, C. et al. *Inorg.Chem.*,49,2580-2582,2010.LIU, C.; WANG, M.; ZHANG, T.; SUN, DNA hydrolysis promoted by di- and multi-nuclear metal complexes. **Coordination Chemistry Reviews**. v. 248, 147-185, 2004.

3 Síntese e caracterização do complexo binuclear de Manganês  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\mu\text{OAc})_2\text{Mn}^{\text{II}}\text{py}_3\text{mff}]\text{ClO}_4$ , XVII Encontro de Química da Região Sul, Curitiba, 2010.

4 PISZKIEWICZ, D. *Kinetics of Chemical and Enzyme-Catalyzed reactions*. New York: Oxford University Press, 1977, cap.5, p. 81-116.