

Complexos binucleares de cobre(II) contendo bases de Schiff: Correlação entre efeitos estéreos e atividade catecolase

José W. da Cruz Jr. (PG)¹, Edward R. Dockal (PQ)¹

¹Laboratório de Sínteses Inorgânicas, Catálises e Cinética - LSICC, Departamento de Química, UFSCar

*zewilmo@dq.ufscar.br

Palavras Chave: Catecol Oxidase, Bases de Schiff, Complexos de Cobre(II).

Introdução

Em função da grande versatilidade estérea e eletrônica das bases de Schiff, seus complexos têm sido amplamente empregados como modelos miméticos de diversas metaloenzimas, incluindo a catecol oxidase¹. Esta versatilidade surge da facilidade de se ajustar fatores estéreos e eletrônicos, escolhendo aminas apropriadas e os substituintes do grupo carbonílico². O presente trabalho visa correlacionar os efeitos estéreos da cadeia carbônica entre as iminas de três complexos binucleares de cobre(II) com ligantes bases de Schiff e suas atividades catecolase.

Resultados e Discussão

Os ligantes e complexos foram sintetizados a partir de adaptações de procedimentos publicados na literatura^{3,4}. A Figura 1 apresenta a estrutura genérica para os compostos obtidos.

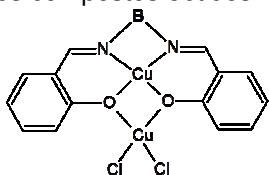


Figura 1. Estrutura genérica dos complexos obtidos: (1) B=(CH₂)₂; (2) B=(CH₂)₃; (3) B=(CH₂)₄.

Para avaliar a atividade catecolase dos complexos, acompanhou-se a reação de oxidação do substrato-modelo, 3,5-di-*tert*-butilcatecol, por espectroscopia eletrônica, utilizando adaptação de método previamente descrito na literatura⁵. A reação catalítica foi realizada em metanol, utilizando O₂ como oxidante sob temperatura constante (25 °C). As proporções substrato:catalisador estudadas foram variadas na faixa entre 100:1 e 1000:1. O perfil de saturação observado nas cinéticas (Figura 2) nos permitiu avaliar os parâmetros cinéticos pela equação de Michaelis-Menten, utilizando o valor de ϵ (1900 M⁻¹cm⁻¹) para o máximo da absorção característica da 3,5-di-*tert*-butilquinona em 400 nm⁶. Tais parâmetros encontram-se representados na Tabela 1.

Figura 2. Perfil de saturação observado nas cinéticas da oxidação do 3,5-di-*tert*-butilcatecol.

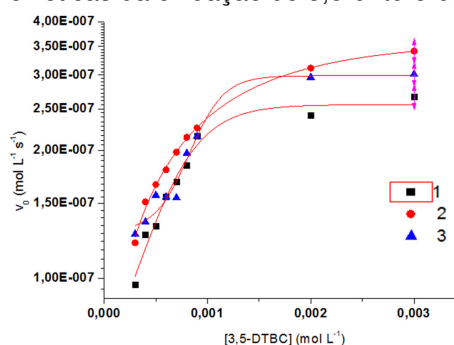


Tabela 1. Parâmetros cinéticos para os complexos testados.

Complexo	V _{máx} (x10 ⁻⁷ mol L ⁻¹ s ⁻¹)	k _{cat} (x10 ⁻¹ s ⁻¹)	K _M (x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹)	K _{ass} (x10 ³ L mol ⁻¹)
(1)	3,14	1,05	6,14	1,63
(2)	4,04	1,35	6,94	1,44
(3)	3,92	1,31	7,83	1,28

Conclusões

Observa-se através dos parâmetros cinéticos dos complexos testados, que há pouca diferença entre estes quanto às suas atividades catecolase. Tal fato nos permite concluir que as alterações estéreas, até então realizadas, não interferem na atividade catalítica desses compostos. Outros complexos com modificações estruturais semelhantes a estes estão sendo avaliados para confirmar tal constatação.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES e FAPESP pelo fomento.

¹ Satcher, J. H.; *et al. Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3317.

² Larrow, J. F.; *et al. J. Org. Chem.* **1994**, *5*, 1939.

³ Cavalheiro, E. T. G.; *et al. Thermochim. Acta*, **2001**, *370*, 129.

⁴ Gruber, S. J.; *et al. J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1968**, *30*, 1805.

⁵ Neves, *et al. Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 1788.

⁶ Flaig, W.; *et al. Naturforsch. B* **1955**, *10*, 668.