

**Área:** Ciências Exatas e da Terra - Química

**Projeto:** ESTUDO DE PROCESSOS CATALÍTICOS ENVOLVENDO METALOENZIMAS  
CONTENDO SÍTIOS ATIVOS METÁLICOS DINUCLEARES

**Autores:** NATHÁLIA MAGALHÃES PAIXÃO (XXII PIBIC/XXVI BIC/UFJF); TALES LOPES SILVA (XXII PIBIC/XXVI BIC/UFJF); LUCAS FAGUNDES ESTEVES; LUIZ ANTONIO SODRE COSTA (ORIENTADOR)

**Resumo:**

Transporte, ativação e metabolismo do oxigênio molecular são processos muito importantes na maioria dos organismos vivos. Estas funções são muitas vezes realizadas por metaloproteínas contendo ferro ou cobre. Os centros metálicos dinucleares nestas proteínas são muito semelhantes aos sítios ativos de outras proteínas, cuja função não é transporte de dióxigênio, mas catálise enzimática. A Catecol Oxidase (CO), também conhecida como orto-difenol-oxidase, é o membro menos conhecido das proteínas de cobre. A CO catalisa a oxidação de catecóis (o-difenol) para o-quinonas. A taxa de conversão do catecol na batata-doce foi medida como sendo de  $2,3 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ , que corresponde a uma barreira de energia livre que limita a velocidade de cerca de  $13 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Este trabalho visa avaliar as etapas do ciclo catalítico utilizando um modelo mimético da CO. Todas as estruturas do ciclo catalítico proposto foram otimizadas com exceção de uma, a qual não foi possível obter a coordenação dos dois átomos de oxigênio aos dois átomos de Cobre, respectivamente, uma vez que o primeiro átomo de oxigênio se coordenava em ponte aos dois átomos de cobre, impedindo que o outro se coordenasse. O intermediário entre as estruturas 1 e 2 não apresenta qualquer diferença, em comparação com a estrutura 2, possuindo exatamente o mesmo valor de energia. O perfil energético obtido, apresenta-se como o esperado para a etapa entre as estruturas 2 e 3, mostrando a estrutura 3 com um maior valor de energia após a perda de um átomo de hidrogênio. Para a reação de transferência de próton foi obtido uma estrutura para o estado de transição, que foi caracterizado por um valor de frequência imaginária de  $-851,9i \text{ cm}^{-1}$ . Com relação aos valores da barreira de energia para essa etapa, ainda estão sendo estudados os resultados obtidos através do procedimento IRC.

Outra parte associada a esse trabalho engloba o estudo de mecanismos envolvidos na redução mitocondrial de complexos de Ru(III), e liberação de NO a partir de complexos contendo o grupo nitrosil dentro da mitocôndria. Até agora, foram realizados o estudo da molécula

**ProPesq** | Pró-Reitoria de Pesquisa

anticancerígena NAMI-A, utilizando métodos DFT. Geometrias e frequências vibracionais foram obtidas usando B3LYP/6-31+G(d), tanto na fase gasosa quanto em solução. Uma molécula de água foi utilizada explicitamente para os cálculos, a fim de descobrir a energia necessária para que a troca, entre o Cl e a água, se proceda.