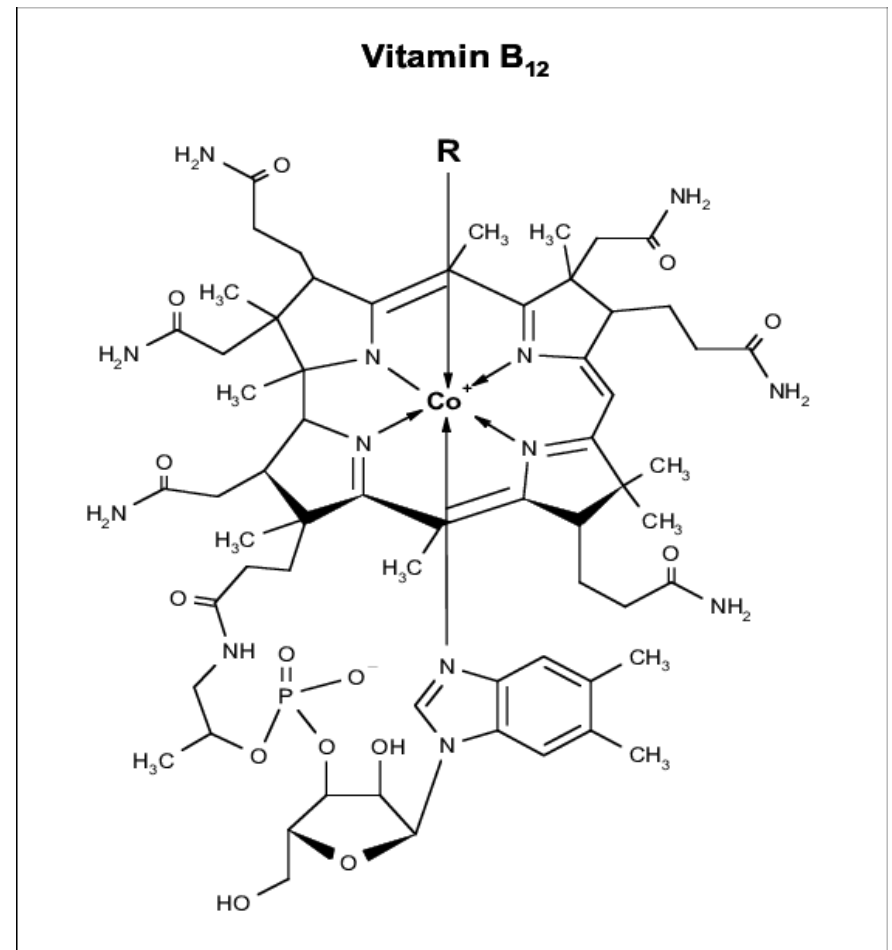
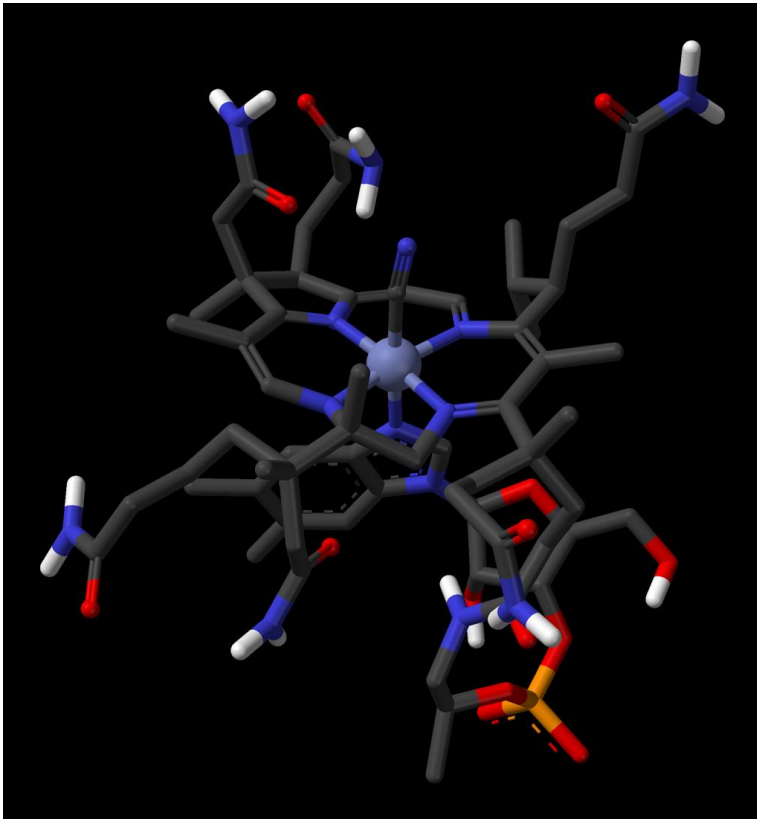
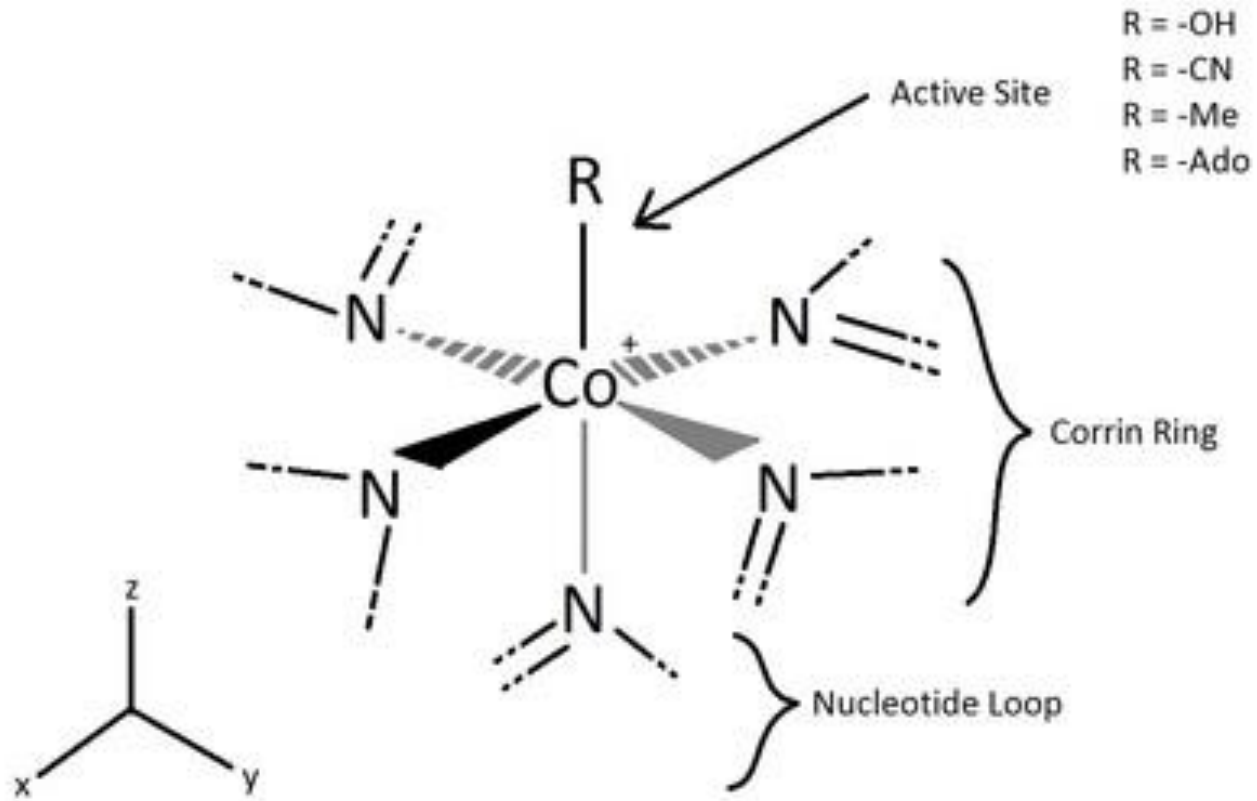


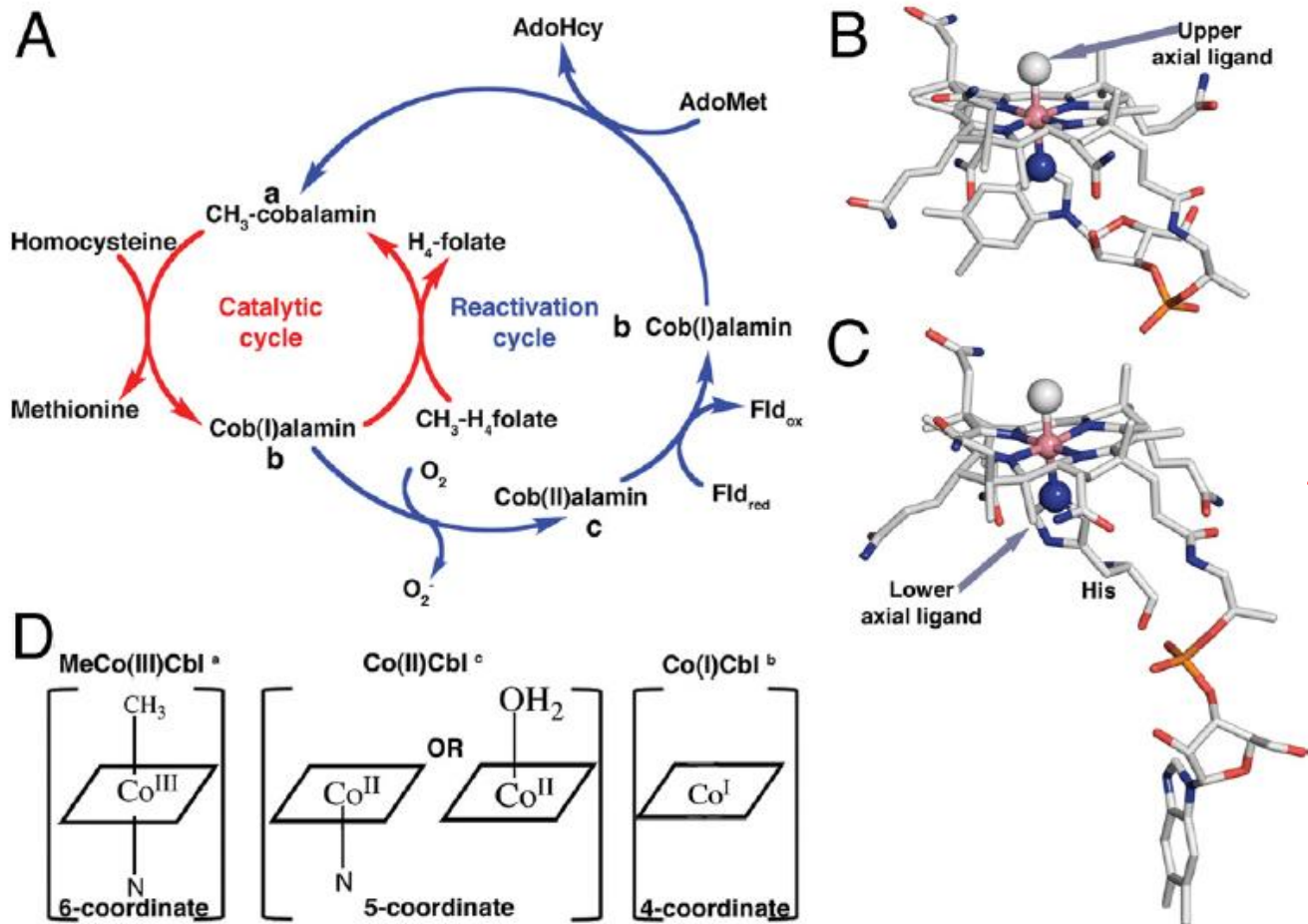
Proteínas, enzimas e co-fatores que contêm metais de transição diferentes do Fe

## Íons de Cobalto

ex.: Cobalamina – base da Vitamina B<sub>12</sub> – Atua como cofactor envolvendo oxido-redução no íon Cobalto



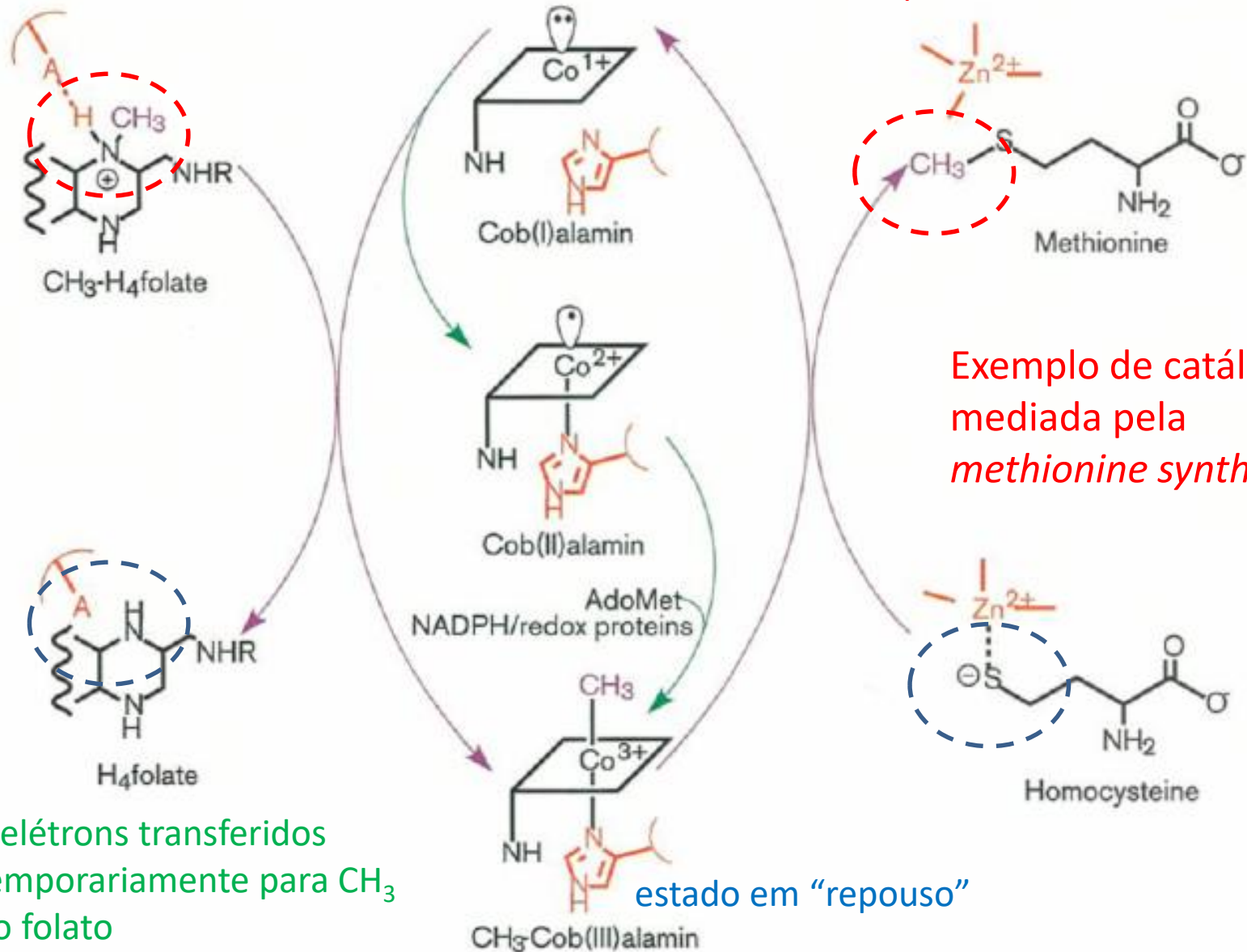




Exemplo de catálise mediada pela *methionine synthase*

**Fig. 1.** (A) Reaction cycle of MetH. The primary catalytic cycle is shown in red whereas the secondary reactivation cycle is shown in blue. (B) MeCo(III)Cbl in the free state with a N atom of the dimethylbenzimidazole group coordinating Co in the lower axial position. A methyl ligand occupies the upper axial position. (C) MetH-bound MeCo(III)Cbl with H759 as the lower axial ligand (13). (D) Schematic drawings of the preferred coordination numbers and geometries for the Cbl oxidation states that are relevant to MetH function. The superscripts *a*, *b*, and *c* in part A indicate the locations of these forms of the cofactor in the catalytic and reactivation cycles. The corrin ring of the Cbl is depicted as a square for simplicity.

2 elétrons ficam temporariamente no Co



Exemplo de catálise  
mediada pela  
*methionine synthase*

2 elétrons transferidos  
temporariamente para  $\text{CH}_3$   
do folato

**Estrutura octaédrica** é a forma predominante com íon  $\text{Co}^{3+}$

A estrutura predominante quando o íon é o  $\text{Co}^+$  é com **4 ligantes**, próximo ao tetraédrico.

*Pense: É possível explicar as formas predominantes com base na teoria do campo cristalino?*

**O metal Co (Cobalto)  $\gg$   $\text{Co}^{3+} = d^6 4s^0$  (perde 2e- 4s e 1e- 3d)**

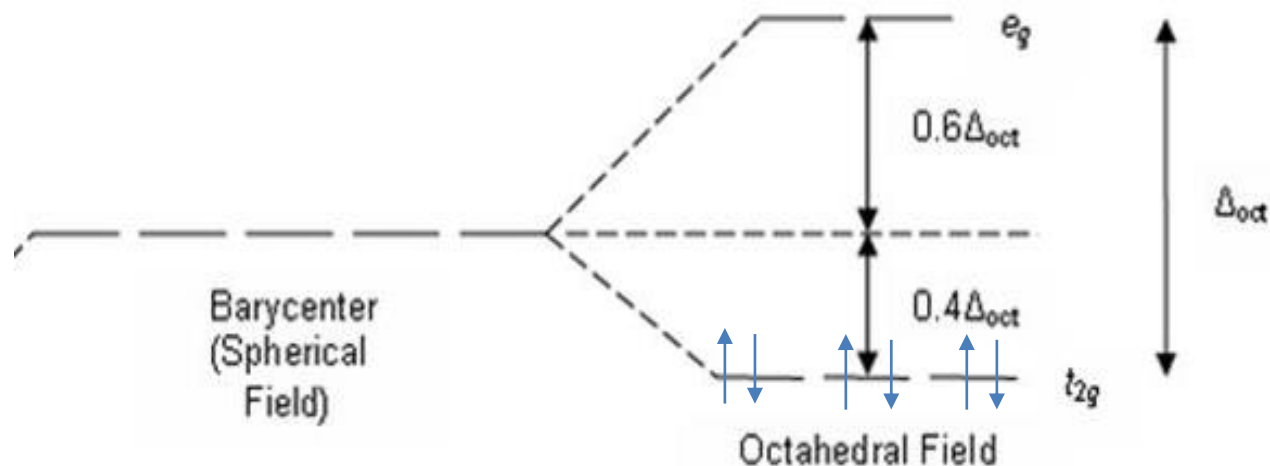
Co “zero”  $\gg$  27 elétrons

$1s^2$

$2s^2$      $2p^6$

$3s^2$      $3p^6$      $3d^7$

$4s^2$      $4p^0$

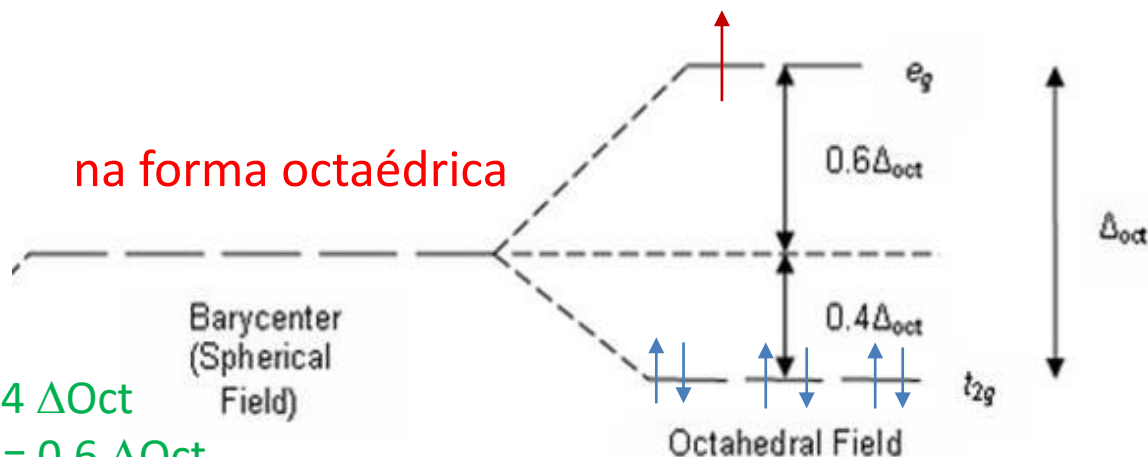


$\text{Co}^{3+} \gg \gg$  Estabilização =  $6 \times 0,4\Delta_{Oct} = 2,4 \Delta_{Oct}$  – 3 emp. elétrons

# O metal Co (Cobalto) >> $\text{Co}^+ = d^7 4s^1$ (perde 1e- 4s)

Co "zero" >> 27 elétrons

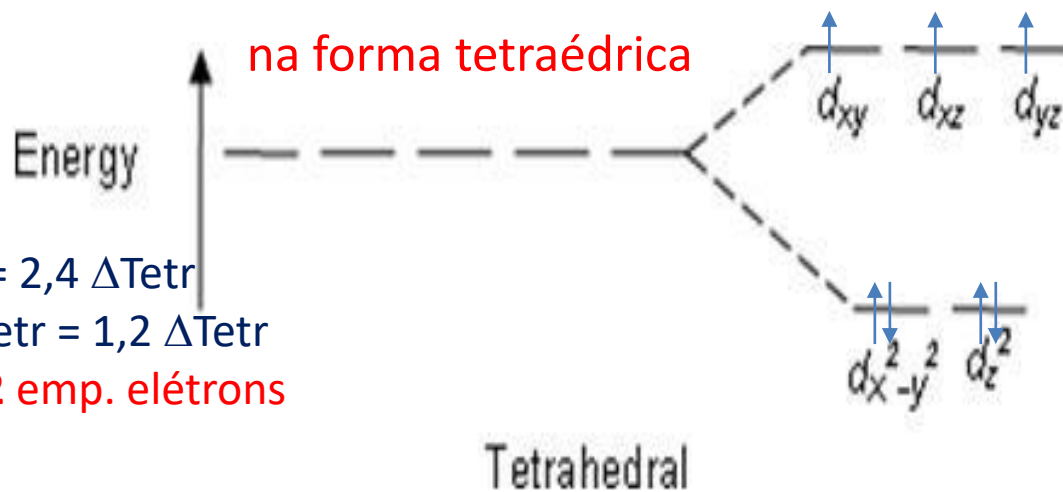
$1s^2$   
 $2s^2$       $2p^6$   
 $3s^2$       $3p^6$       $3d^7$   
 $4s^2$       $4p^0$



Estabilização =  $6 \times 0,4\Delta_{Oct} = 2,4 \Delta_{Oct}$

Desestabilização =  $1 \times 0,6\Delta_{Oct} = 0,6 \Delta_{Oct}$

RESULTANTE =  $1,8 \Delta_{Oct} - 3$  emp. elétrons



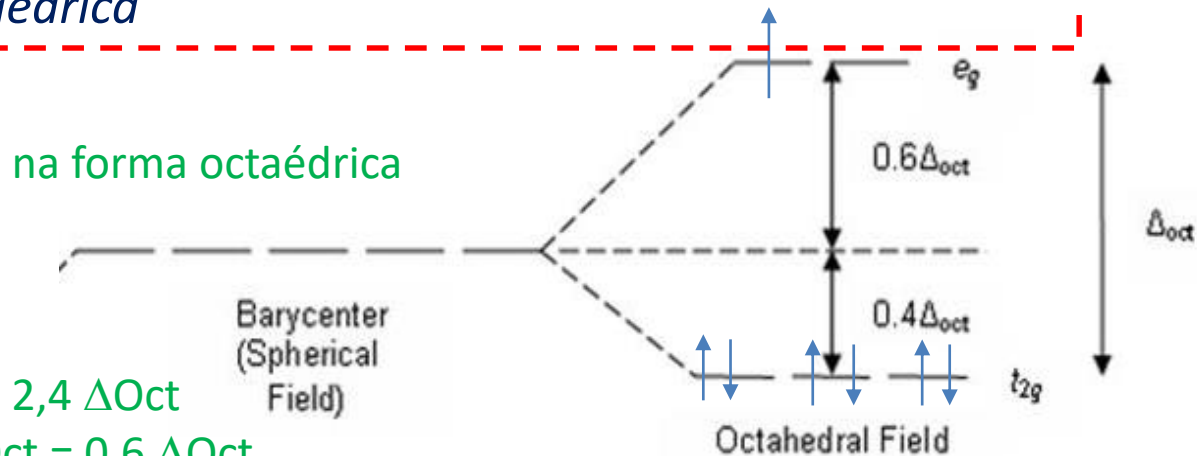
Estabilização =  $4 \times 0,6\Delta_{Tetr} = 2,4 \Delta_{Tetr}$

Desestabilização =  $3 \times 0,4\Delta_{Tetr} = 1,2 \Delta_{Tetr}$

RESULTANTE =  $1,2 \Delta_{Tetr} - 2$  emp. elétrons

O metal Co (Cobalto) >>  $\text{Co}^+ = d^7 4s^1$

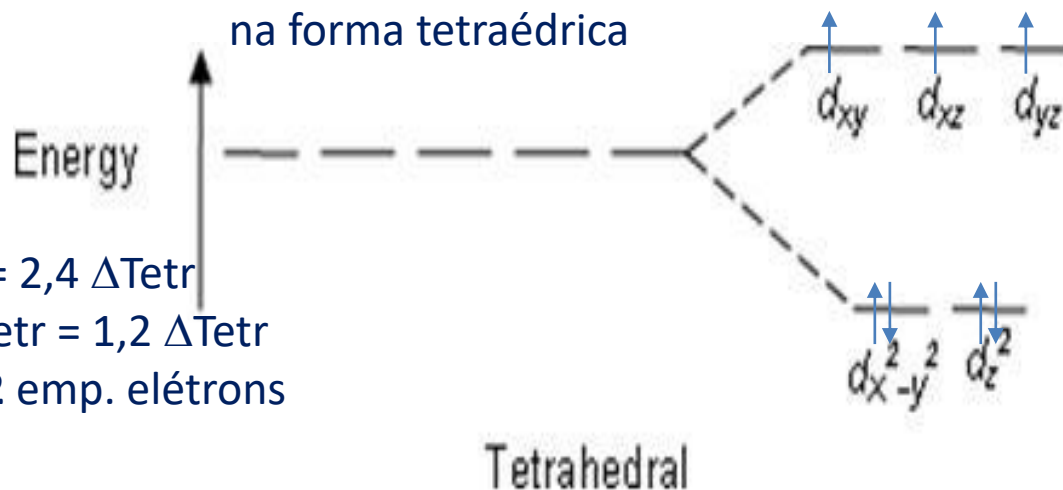
De fato, a forma  $\text{Co}^+$  ocorre em estrutura **quadrado planar**, que é uma “degeneração” da octaédrica



Estabilização =  $6 \times 0,4\Delta_{\text{Oct}} = 2,4 \Delta_{\text{Oct}}$

Desestabilização =  $1 \times 0,6\Delta_{\text{Oct}} = 0,6 \Delta_{\text{Oct}}$

RESULTANTE =  $1,8 \Delta_{\text{Oct}} - 3$  emp. elétrons



Estabilização =  $4 \times 0,6\Delta_{\text{Tetr}} = 2,4 \Delta_{\text{Tetr}}$

Desestabilização =  $3 \times 0,4\Delta_{\text{Tetr}} = 1,2 \Delta_{\text{Tetr}}$

RESULTANTE =  $1,2 \Delta_{\text{Tetr}} - 2$  emp. elétrons

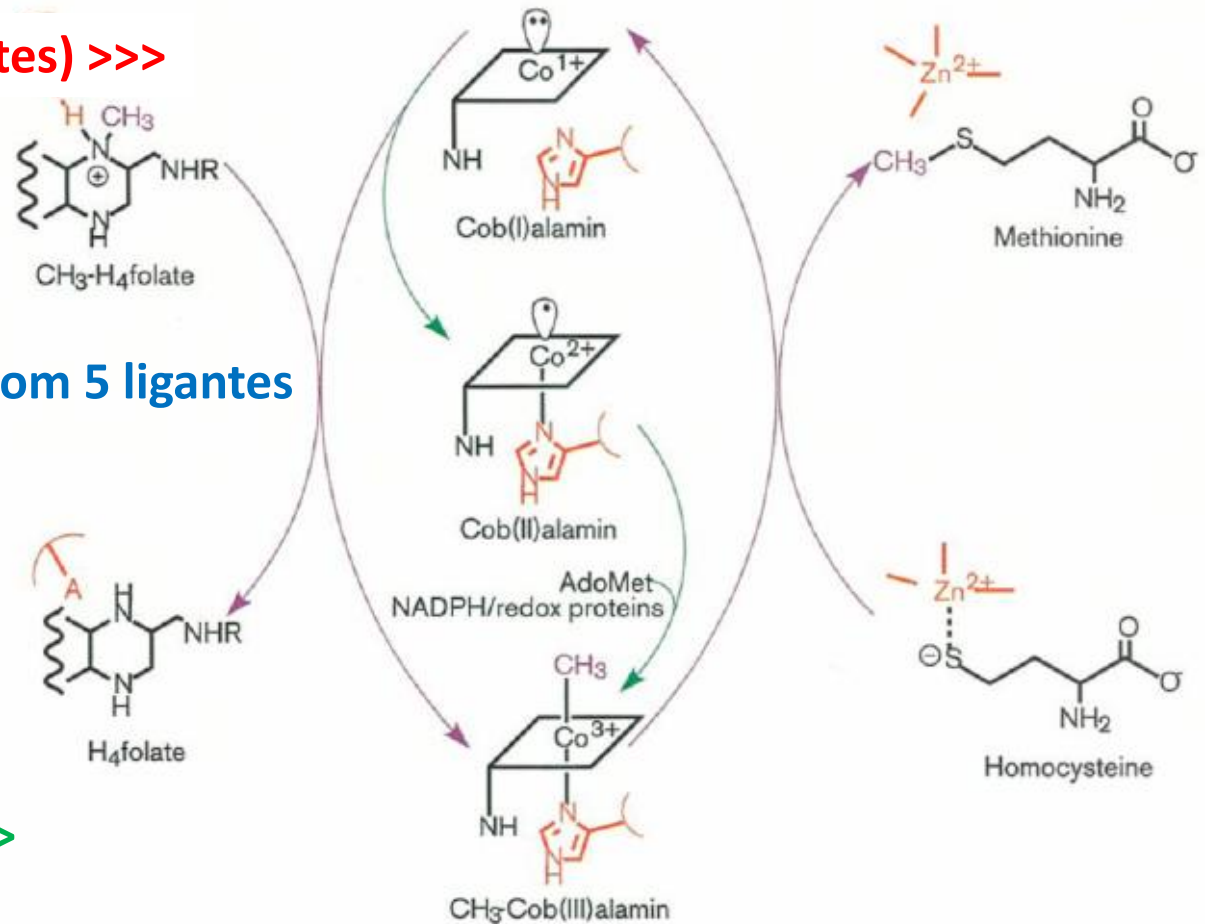
**Em síntese, em um ciclo de catálise, a cobalamina**

sofre oxido-redução no Cobalto que sofre alteração estrutural durante a reação:

**quadrado planar (4 quelantes) >>>**

**passando por uma forma com 5 ligantes se reduzir  $O_2$  >>>**

**octaédrica (6 ligantes) >>>>**



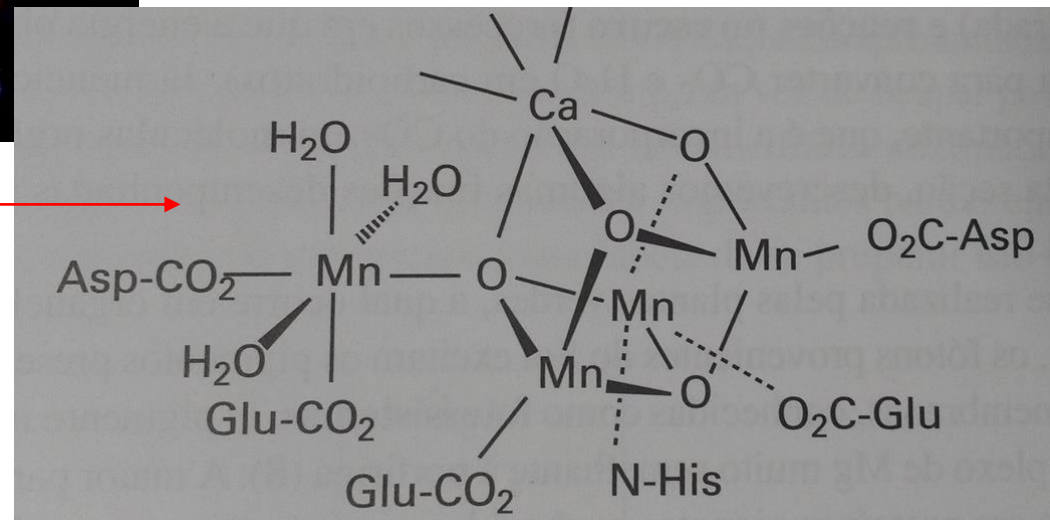
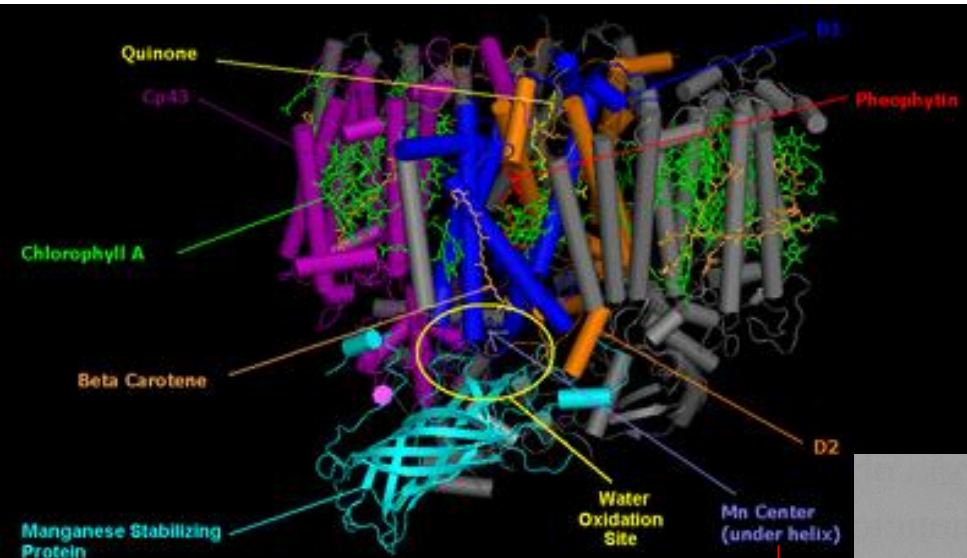
**Pense:** Qual íon Cobalto é a mais estável? Porque a forma com 4 ligantes retorna à forma octaédrica?



Proteínas, enzimas e co-fatores que contêm metais de transição diferentes do Fe

## Íons de Manganês

ex.: Complexos proteicos denominados *fotosistemas* contendo íons Manganês (4+, 3+ e 2+) são responsáveis por produzir  $O_2$  a partir de  $H_2O$



O metal Mn (Mangânês)  $\gg$   $\text{Mn}^{2+} d^5 4s^0$

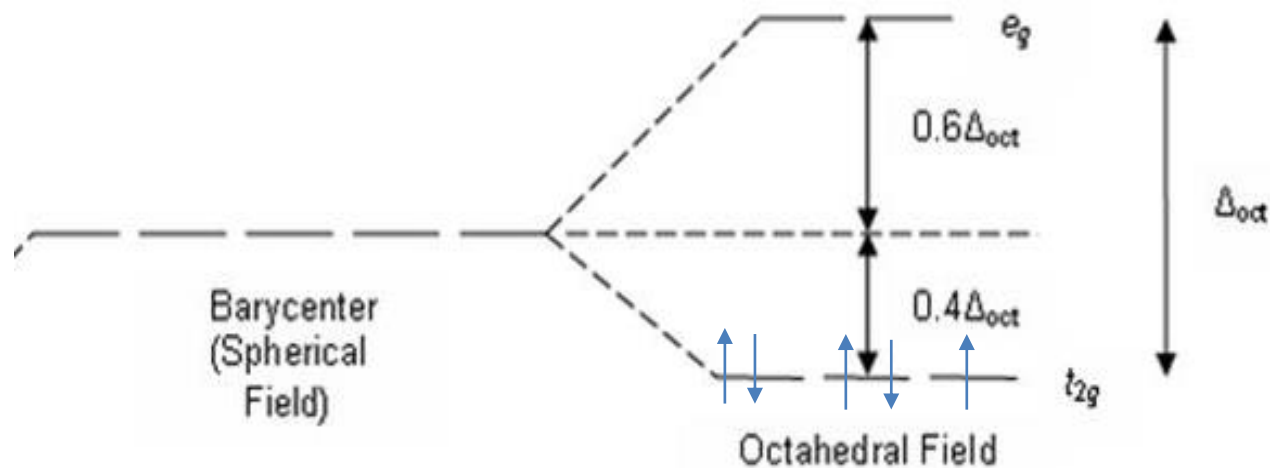
Mn  $\gg$  25 elétrons

$1s^2$

$2s^2$   $2p^6$

$3s^2$   $3p^6$   $3d^5$

$4s^2$   $4p^0$



Estabilização =  $5 \times 0,4 \Delta_{\text{Oct}} = 2,0 \Delta_{\text{Oct}} - 2$  emp. elétrons

O metal Mn (Mangânês)  $\gg$   $\text{Mn}^{3+} d^4 4s^0$

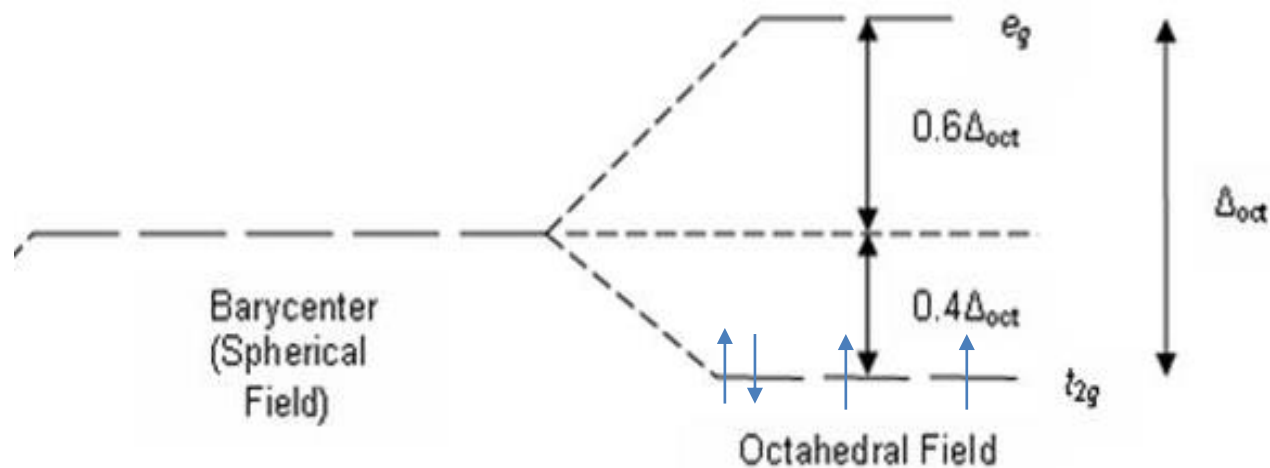
Mn  $\gg$  25 elétrons

$1s^2$

$2s^2$   $2p^6$

$3s^2$   $3p^6$   $3d^5$

$4s^2$   $4p^0$



Estabilização =  $4 \times 0,4\Delta_{\text{Oct}} = 1,6 \Delta_{\text{Oct}}$  – 1 emp. elétrons

O metal Mn (Mangânês)  $\gg$   $\text{Mn}^{4+} d^3 4s^0$

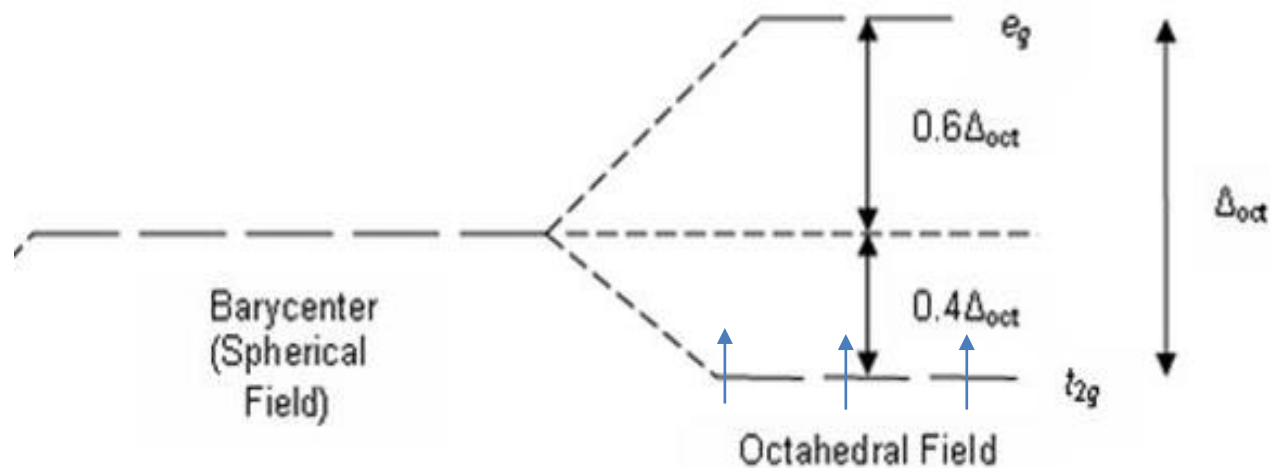
Mn  $\gg$  25 elétrons

$1s^2$

$2s^2$   $2p^6$

$3s^2$   $3p^6$   $3d^5$

$4s^2$   $4p^0$

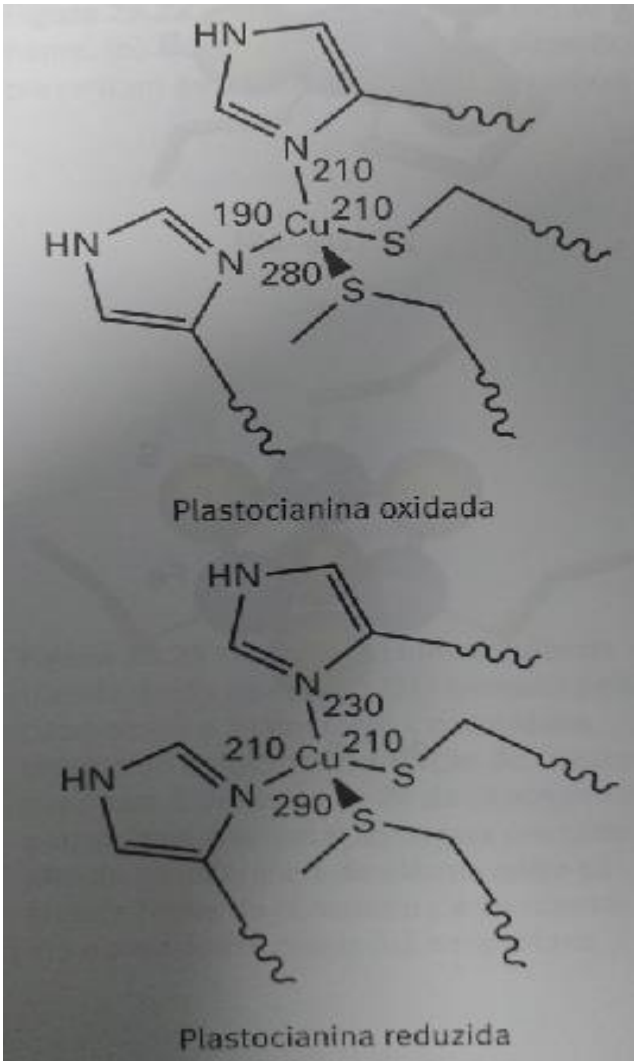


Estabilização =  $3 \times 0,4 \Delta_{\text{Oct}} = 1,2 \Delta_{\text{Oct}}$

Proteínas, enzimas e co-fatores que contém metais de transição diferentes do Fe

## Íons de Cobre

ex.: Plastocianinas contendo íons Cobre (2+ e 1+) são responsáveis por transferir elétrons em alguns tipos de citocromos



A rigidez da estrutura dos quelantes que rodeiam o Cobre evita que ocorra mudança de estrutura; o que facilita a função de transporte de elétrons

**O metal Cu (Cobre) >> Cu<sup>2+</sup> d<sup>9</sup> 4s<sup>0</sup>**

Cu >> 29 elétrons

1s<sup>2</sup>

2s<sup>2</sup>

2p<sup>6</sup>

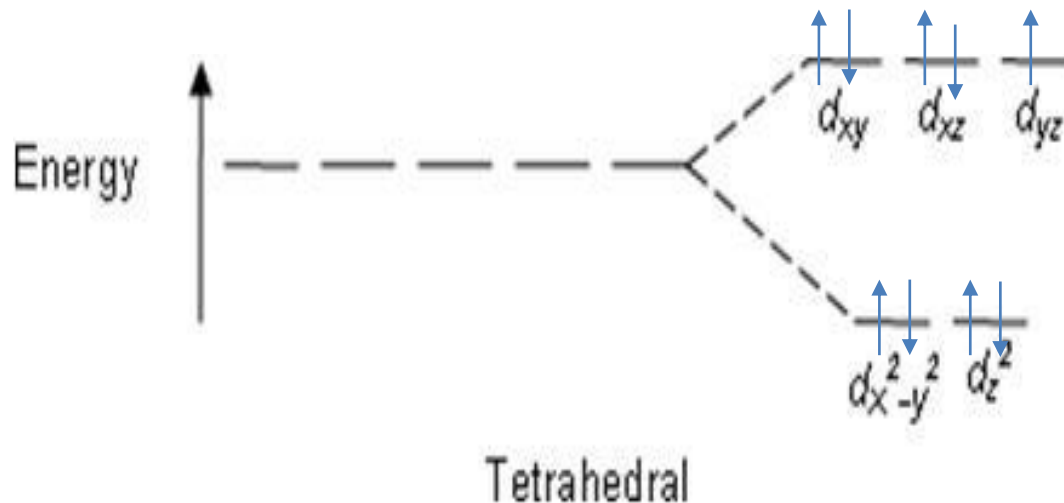
3s<sup>2</sup>

3p<sup>6</sup>

3d<sup>9</sup>

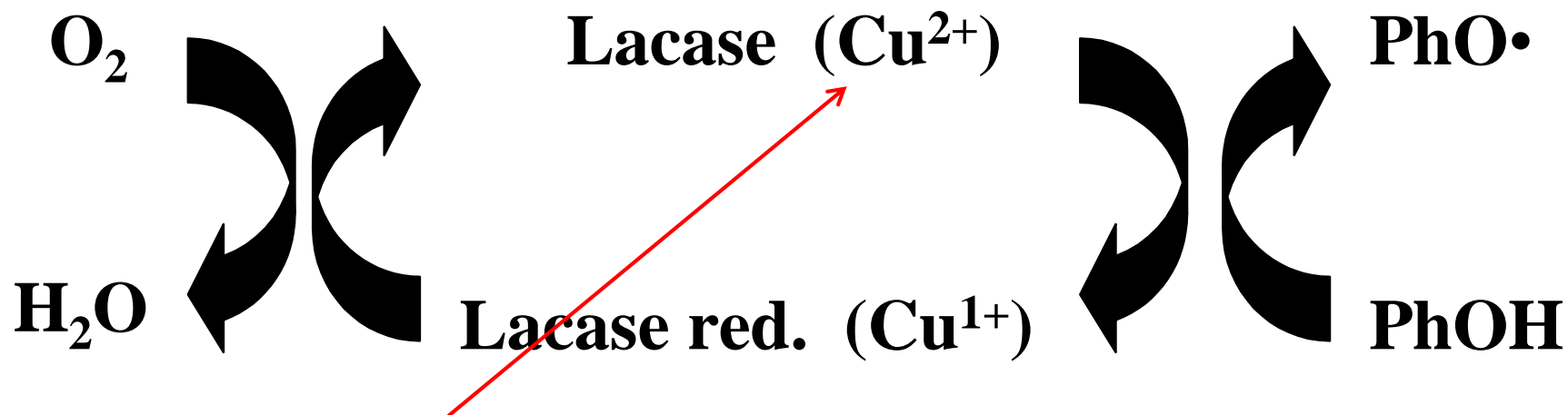
4s<sup>2</sup>

4p<sup>0</sup>



**Cu<sup>1+</sup> d<sup>9</sup> 4s<sup>1</sup>**

## *Lacases* (EC 1.10.3.2) (AA1\_1)

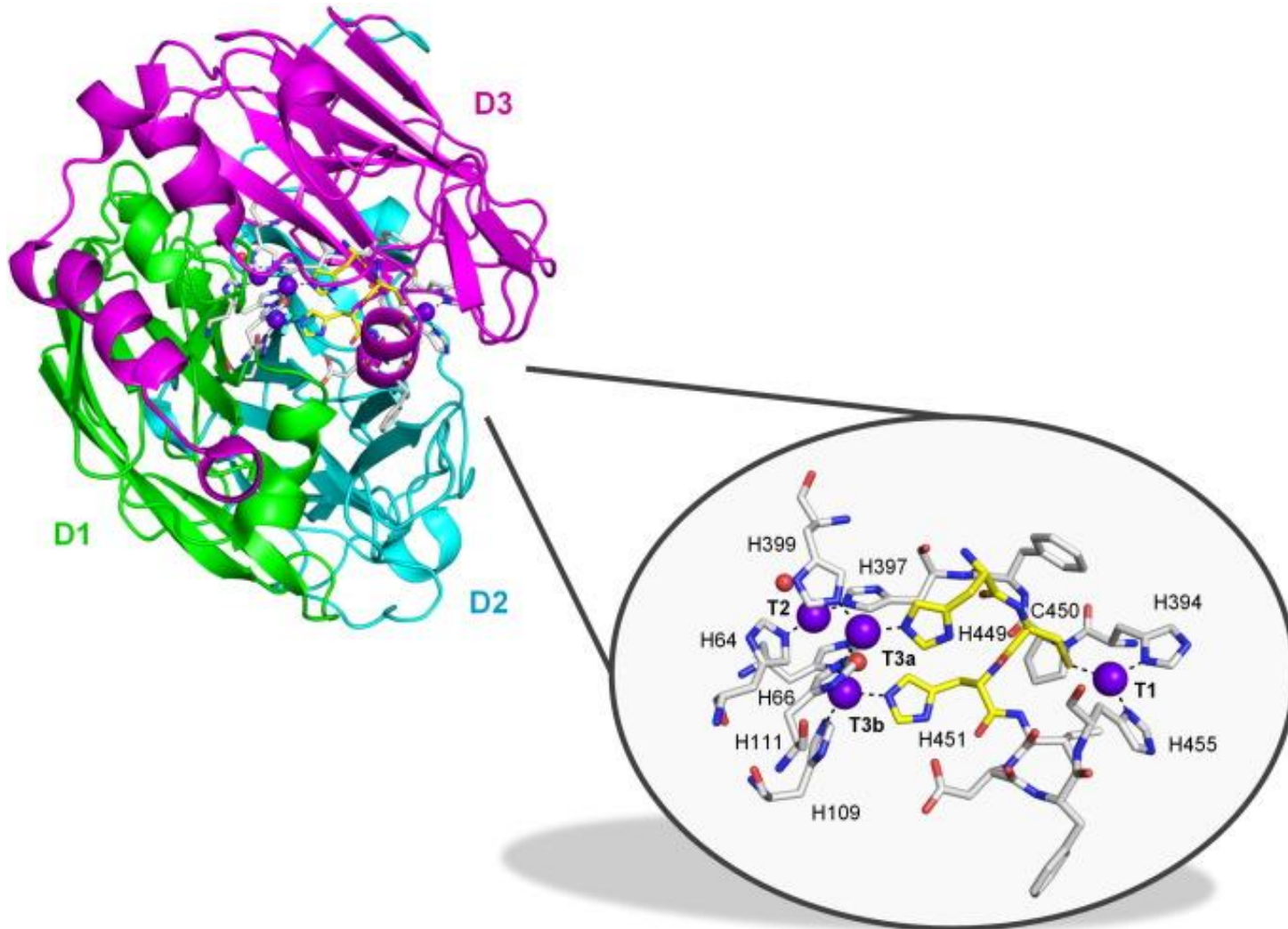


Cupro-proteínas que recebem elétrons dos fenóis a partir da redução do Cu<sup>2+</sup> a Cu<sup>1+</sup>. A Lac-Cu<sup>1+</sup> é então oxidada por O<sub>2</sub> que é reduzido à água

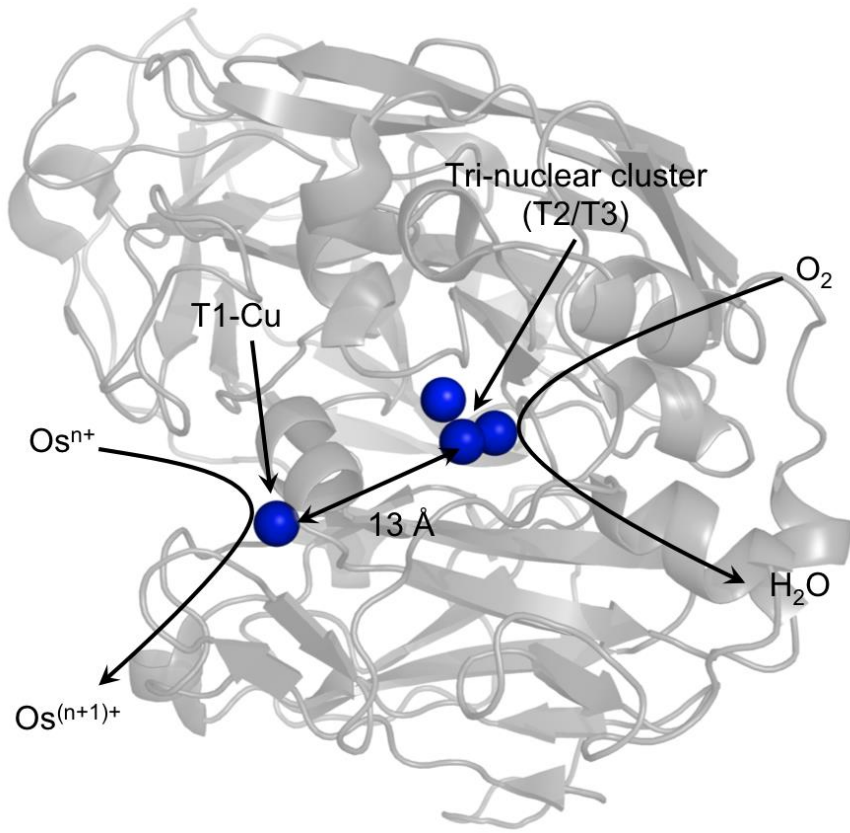
Proteínas, enzimas e co-fatores que contêm metais de transição diferentes do Fe

## Íons de Cobre

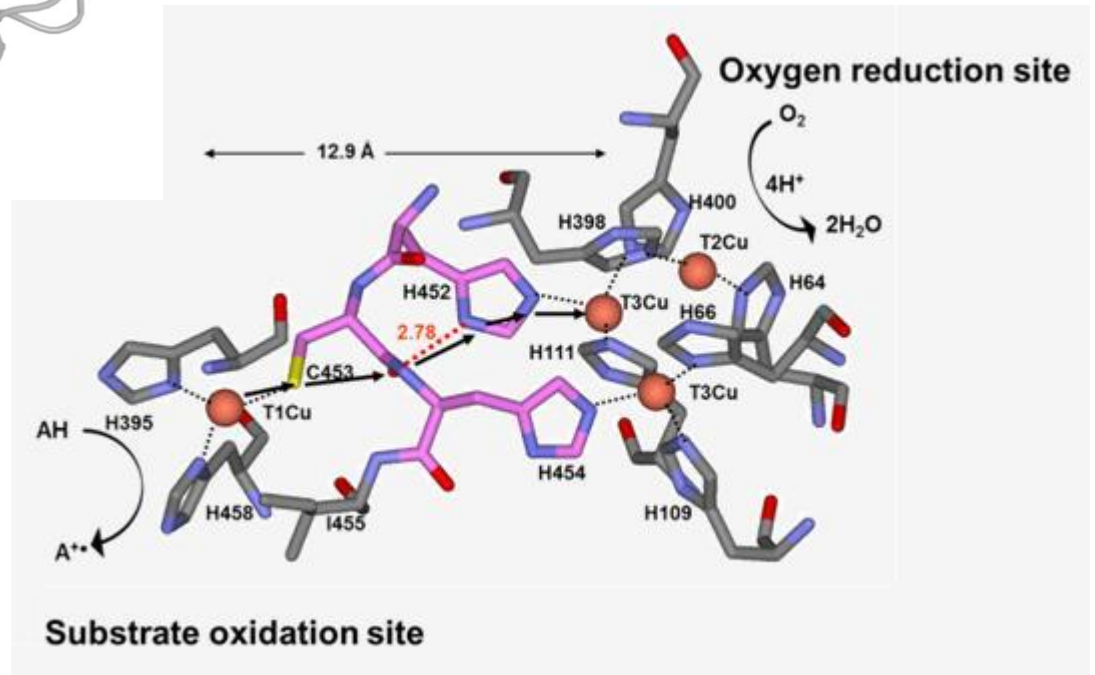
ex.: Lacases contendo íons Cobre (2+ e 1+) são responsáveis por oxidar fenóis e aminas aromáticas e transferir elétrons para  $O_2$ , reduzindo-o a  $H_2O$







*Visão geral dos 4 íons Cobre. Os íons denominados T1 realizam a oxidação do substrato; T2/T3 reduzem o O<sub>2</sub>*



## Potencial redox do Cu<sup>2+</sup> (T1) varia de acordo com o tipo de lacase

O. V. Morozova, G. P. Shumakovich, M. A. Gorbacheva, S. V. Shleev, and A. I. Yaropolov (2007) Blue” Laccases. Biochemistry (Moscow) 72:1136-1150.

**Table 3.** Potentials of the T1 site of some oxidases

Laccase	Potential of the T1 site, mV (vs. NHE)
<b>High-potential</b>	
<i>Trametes trogii</i> [135]	
<i>Trametes ochracea</i> [50]	790
<i>Trametes hirsuta</i> [50]	790
<i>Trametes villosa</i> [136]	780
<i>Trametes versicolor</i> [137]	780
<i>Coriolopsis fulvocinerea</i> [50]	780
<i>Cerrena maxima</i> [60]	780
<i>Trametes pubescens</i> LAC1 [138]	750
<i>Pleurotus ostreatus</i> POXC [135]	746
<i>Trametes pubescens</i> LAC1 [138]	740
Basidiomycete C30 Lac1 [84]	738
<i>Rigidoporus lignosus</i> B [135]	730
<b>Medium-potential</b>	
<i>Rhizoctonia solani</i> [136]	
<i>Rigidoporus lignosus</i> D [135]	710
<i>Pleurotus ostreatus</i> POXA1b [135]	700
Basidiomycete C30 Lac2 [84]	650
<i>Coprinus cinereus</i> [55]	560
<i>Trichophyton rubrum</i> [86]	550
Basidiomycete C30 Lac [139]	540
<i>Scytalidium thermophilum</i> [140]	530
<i>Myceliophthora thermophila</i> [136]	510
	470
<b>Low-potential</b>	
<i>Rhus vernicifera</i> [137]	
Ascorbate oxidase [140]	430



**Figure 2.** Pictures of different hair samples; (a) bleached hair, (b) laccase treated, (c) dopamine treated, (d) two-step method-I, (e) one-step method, and (f) two-step method-II.

*Fibers and Polymers* 2021, Vol.22, No.1, 141-148  
 DOI 10.1007/s12221-021-9012-6

