

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.

Estrutura octaédrica é a forma predominante com íon Co^{3+}

A estrutura predominante quando o íon é o 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)

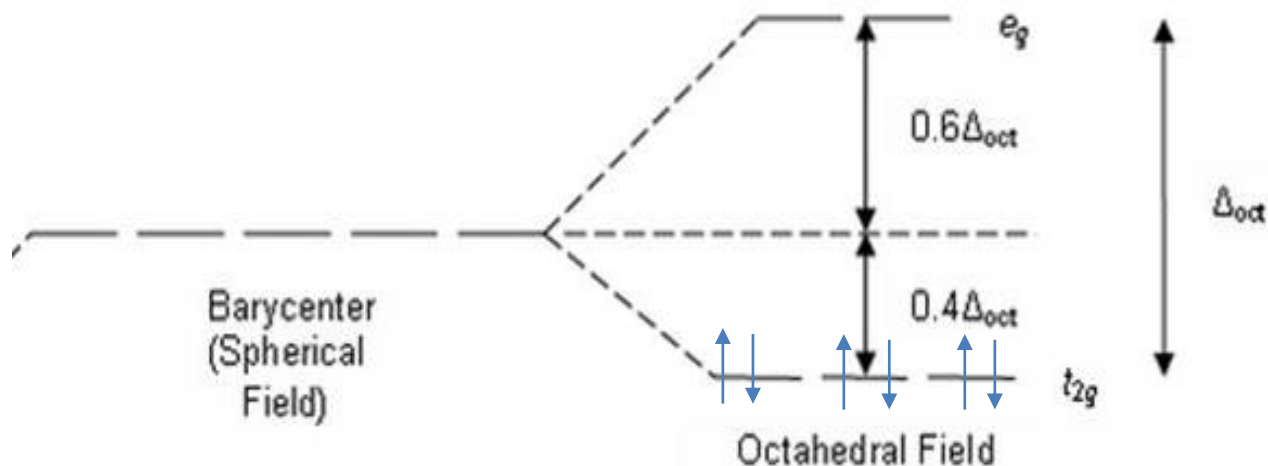
Co “zero” \gg 27 elétrons

$1s^2$

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

$3s^2$ $3p^6$ $3d^7$

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

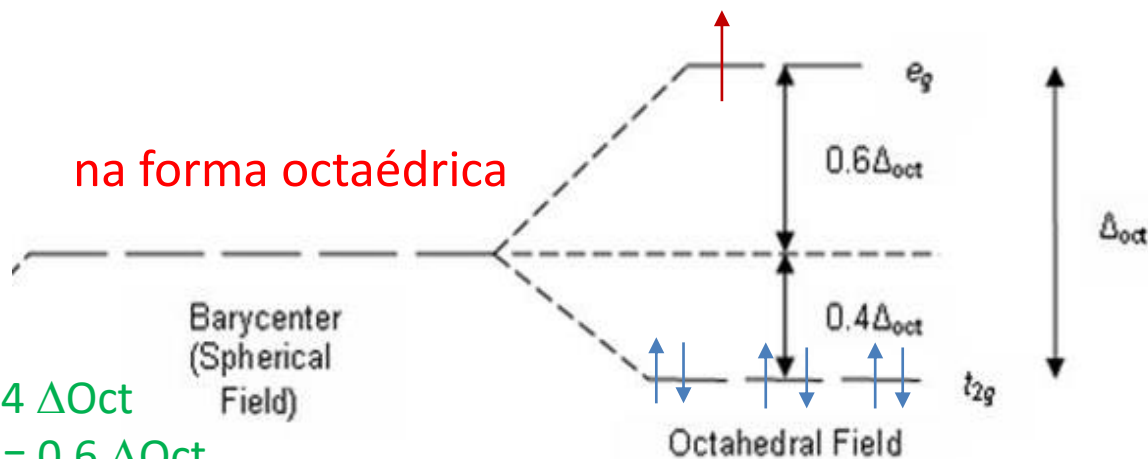


$\text{Co}^{3+} \gg \gg$ Estabilização = $6 \times 0,4 \Delta_{\text{Oct}} = 2,4 \Delta_{\text{Oct}}$ – 3 emp. elétrons

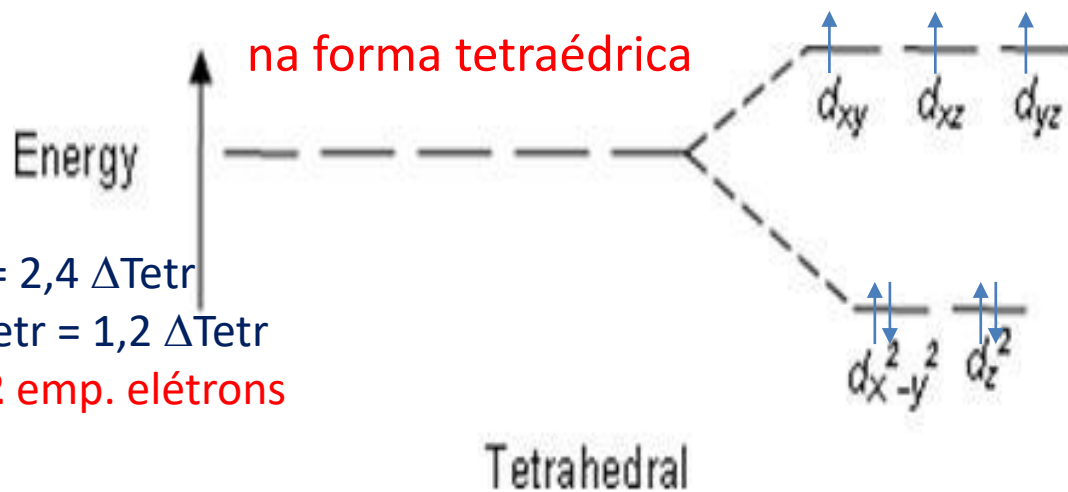
O metal Co (Cobalto) >> $\text{Co}^+ = d^7 4s^1$ (perde $1e-4s$) *Há indicações na literatura que ocorra distribuição $d^8 4s^0$*

Co "zero" >> 27 elétrons

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



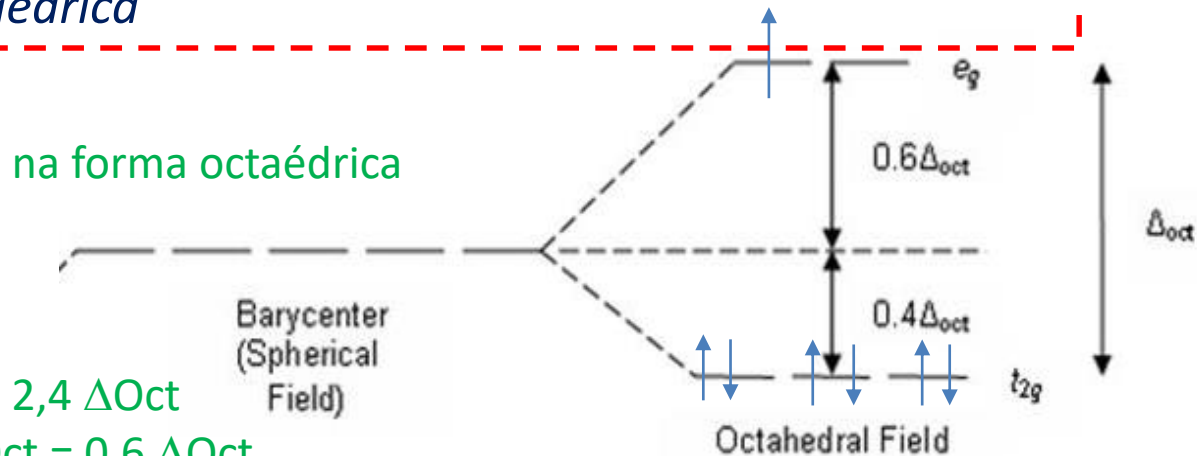
Estabilização = $6 \times 0,4\Delta_{Oct} = 2,4 \Delta_{Oct}$
 Desestabilização = $1 \times 0,6\Delta_{Oct} = 0,6 \Delta_{Oct}$
RESULTANTE = $1,8 \Delta_{Oct}$ – 3 emp. elétrons



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

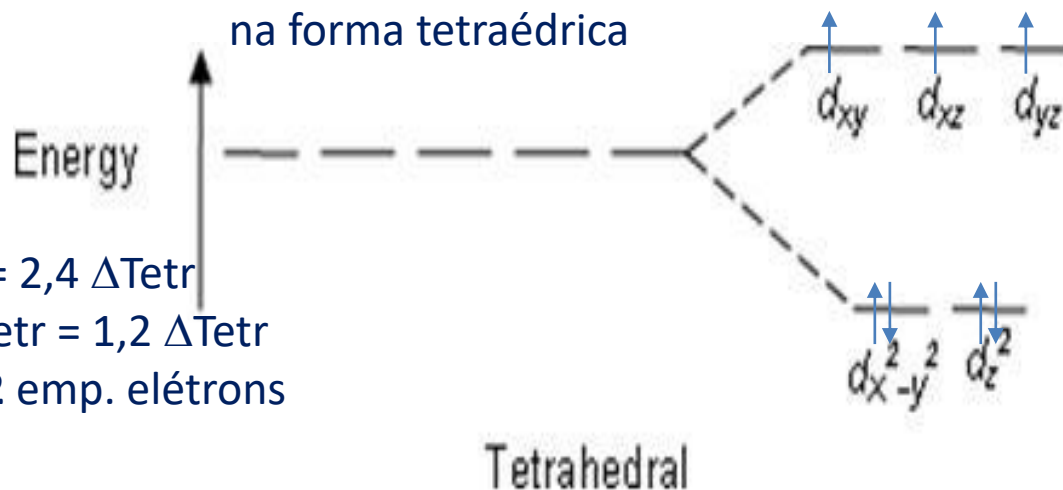
De fato, a forma Co^+ ocorre em estrutura **quadrado planar**, que é uma “degeneração” da octaédrica



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

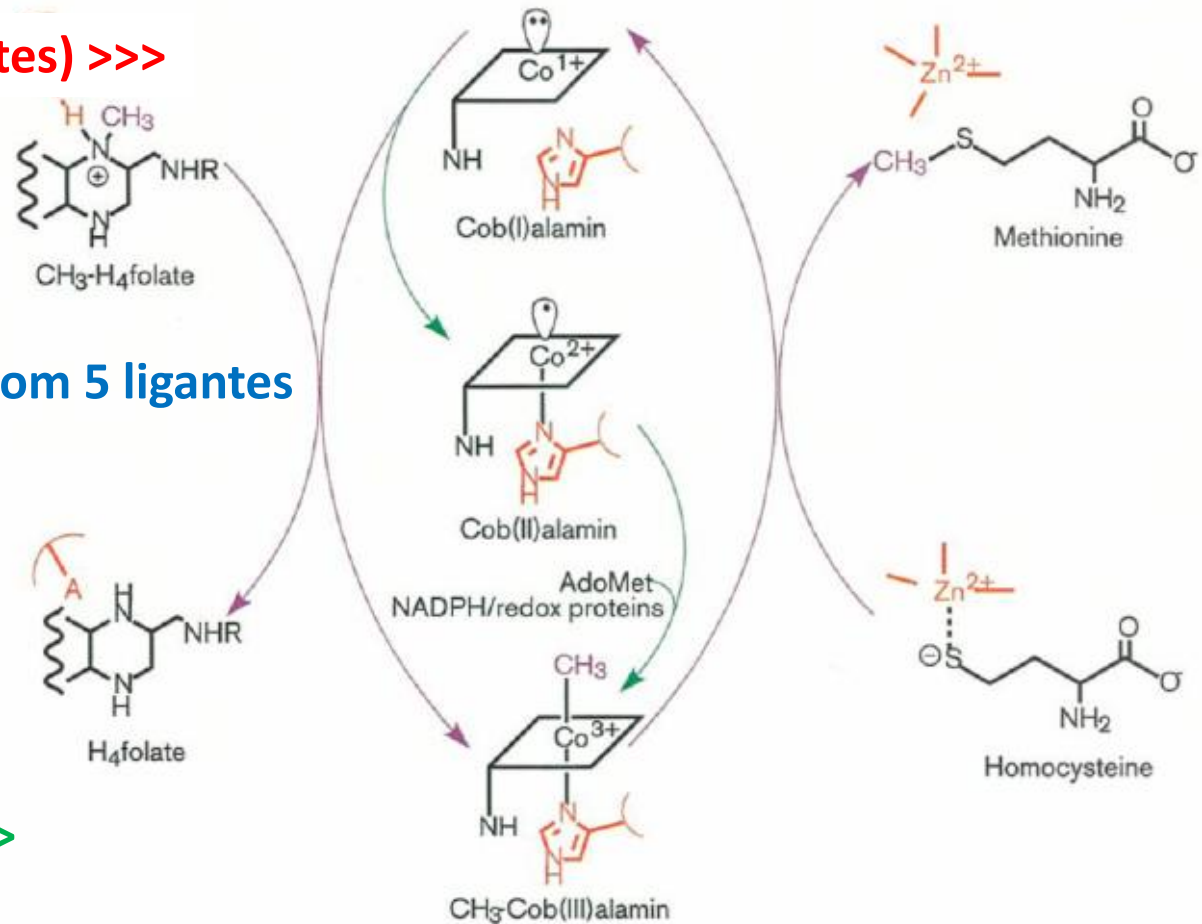
Em síntese, em um ciclo de catálise, a cobalamina

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) >>>>

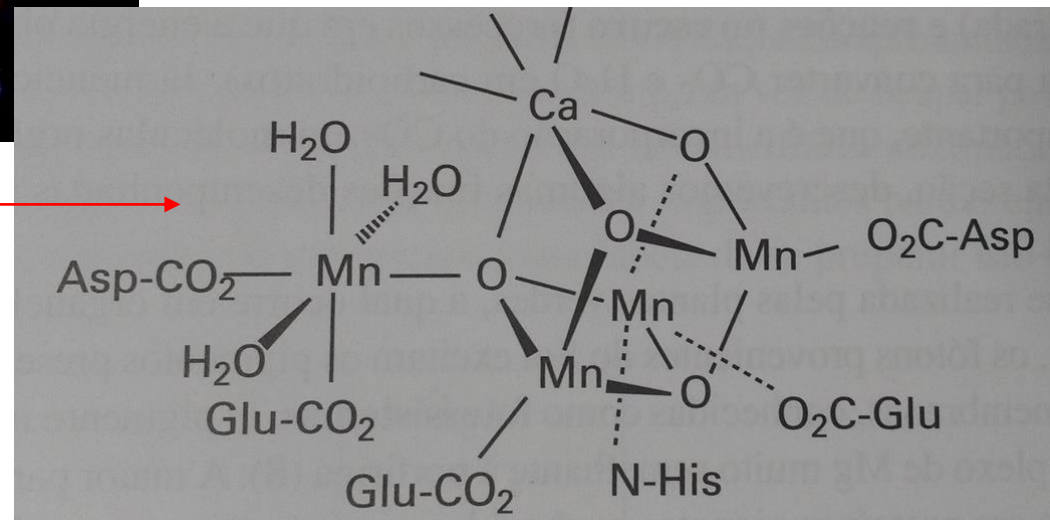
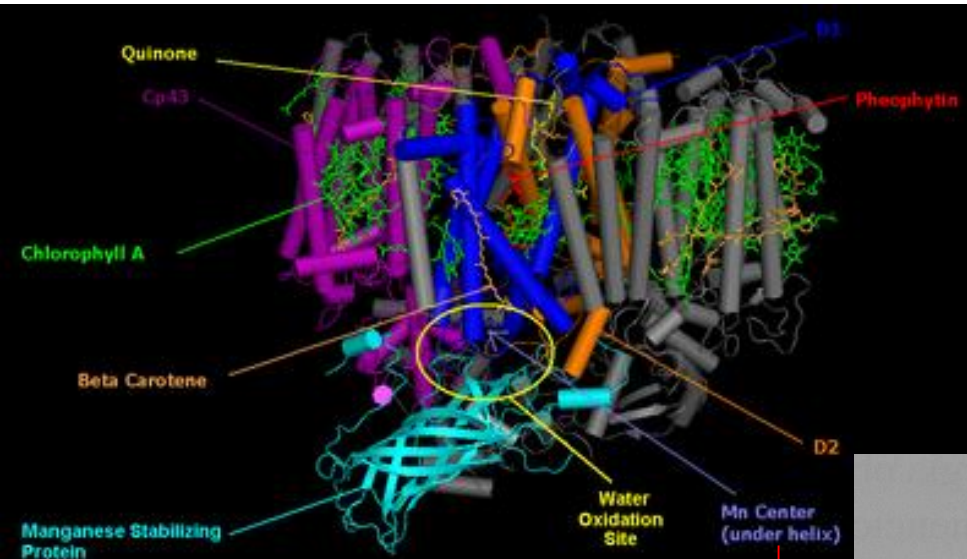


Pense: Qual íon Cobalto é a mais estável? Porque a forma com 4 ligantes retorna à forma octaédrica?

Proteínas, enzimas e co-fatores que contém 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 $\text{Mn}^{2+} d^5 4s^0$

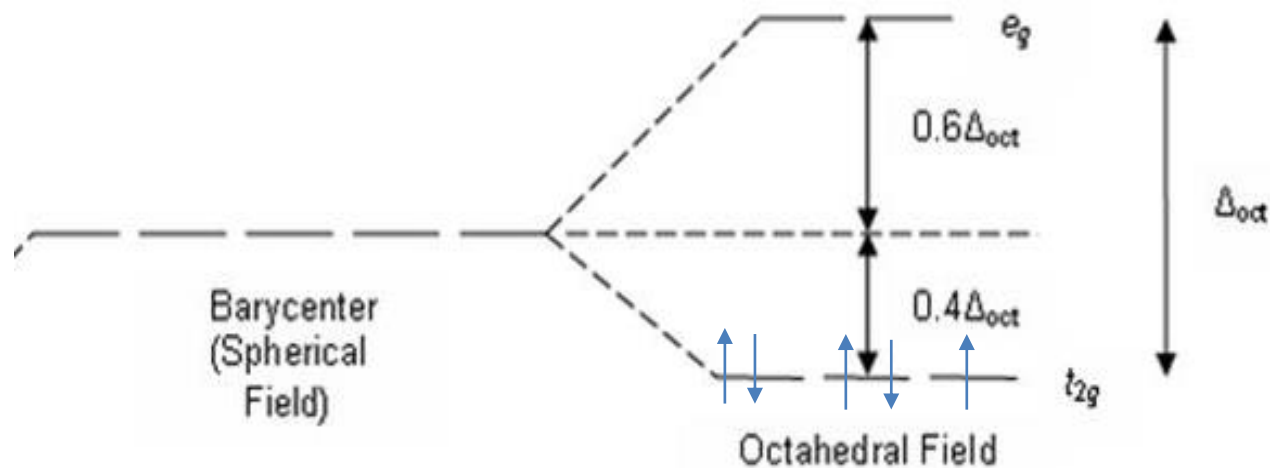
Mn \gg 25 elétrons

$1s^2$

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

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

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



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

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

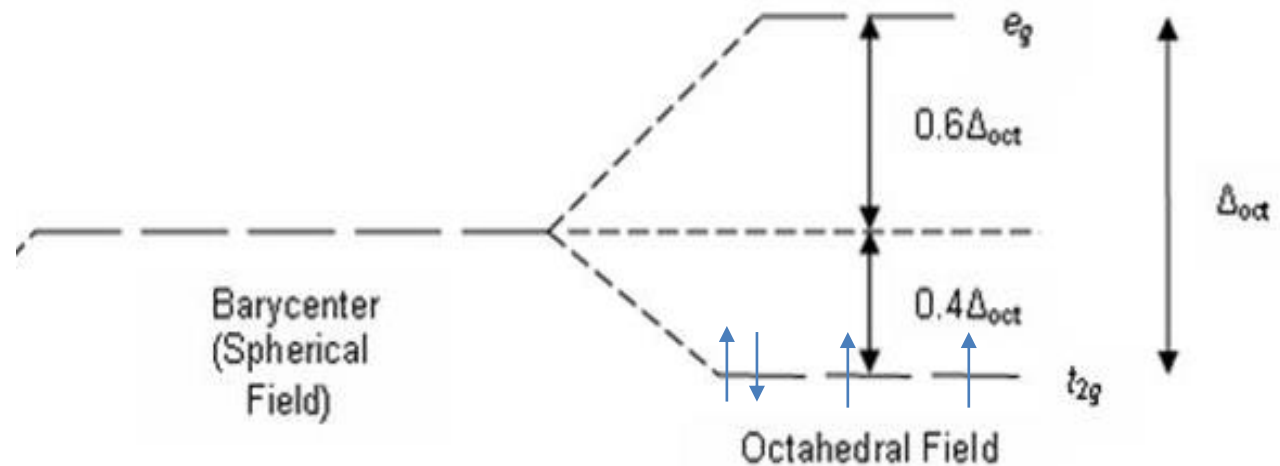
Mn \gg 25 elétrons

$1s^2$

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

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

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



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

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

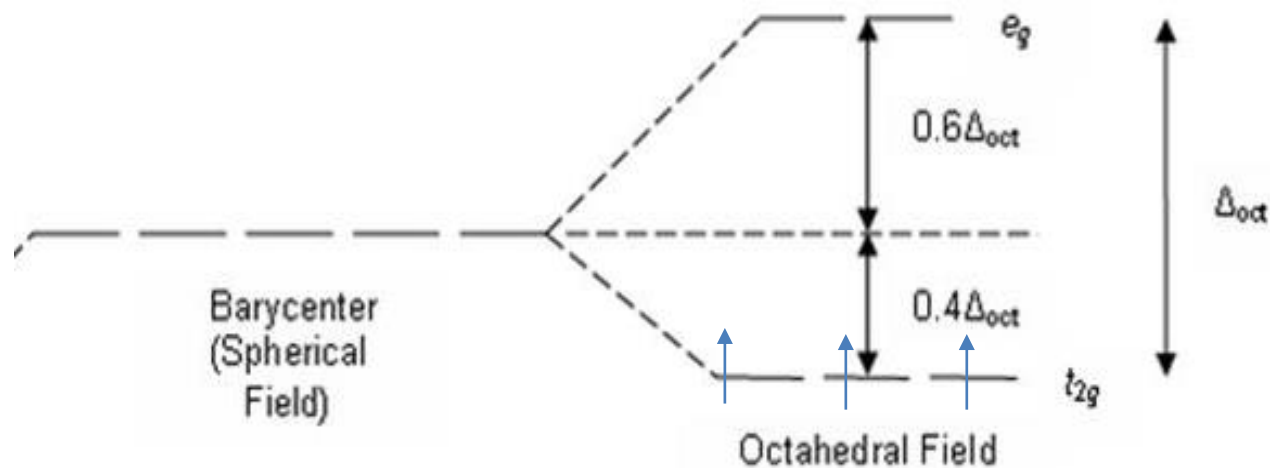
Mn \gg 25 elétrons

$1s^2$

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

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

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

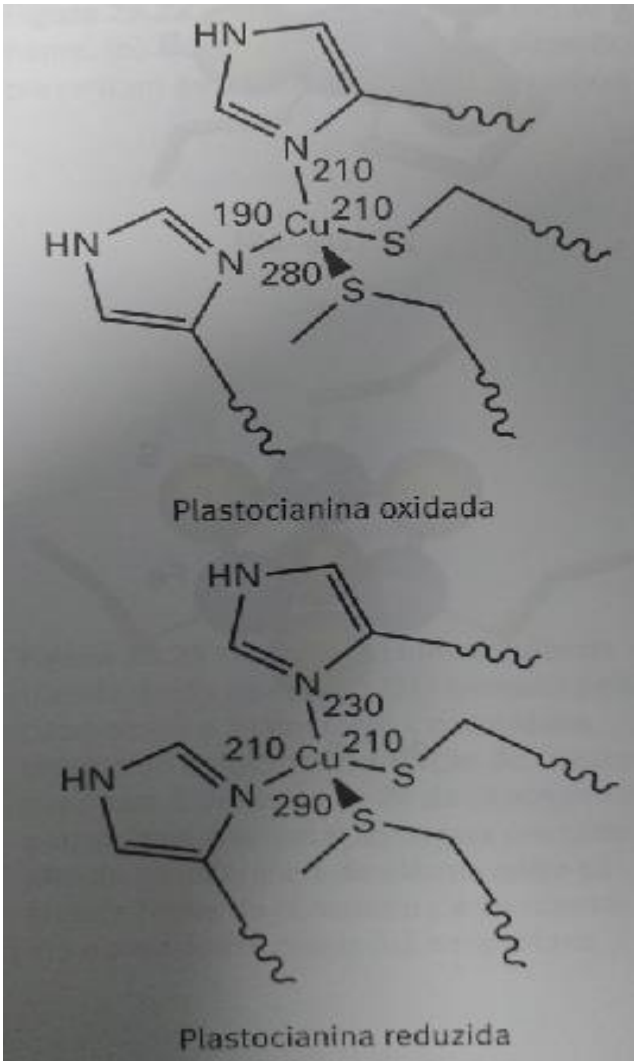


Estabilização = $3 \times 0,4 \Delta_{\text{Oct}} = 1,2 \Delta_{\text{Oct}}$

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) >> Cu²⁺ d⁹ 4s⁰

Cu >> 29 elétrons

1s²

2s²

2p⁶

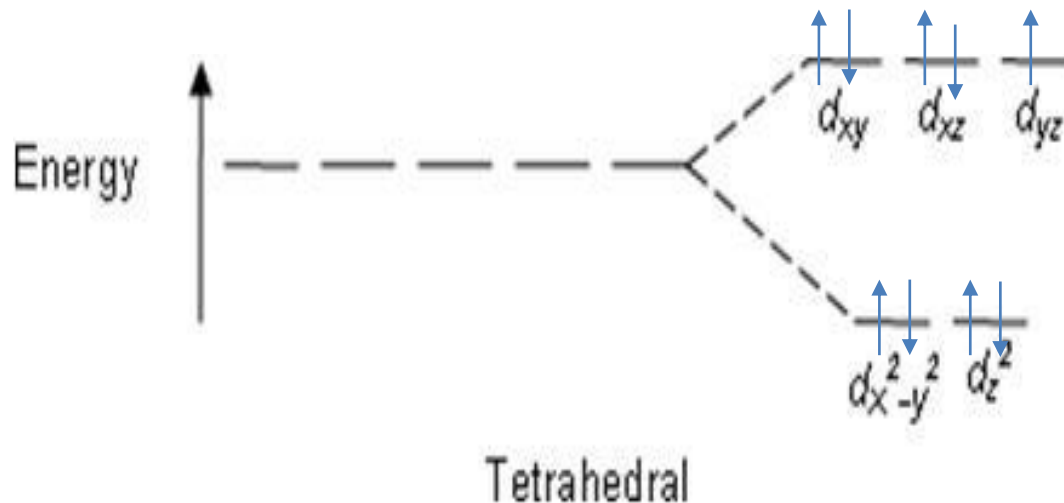
3s²

3p⁶

3d⁹

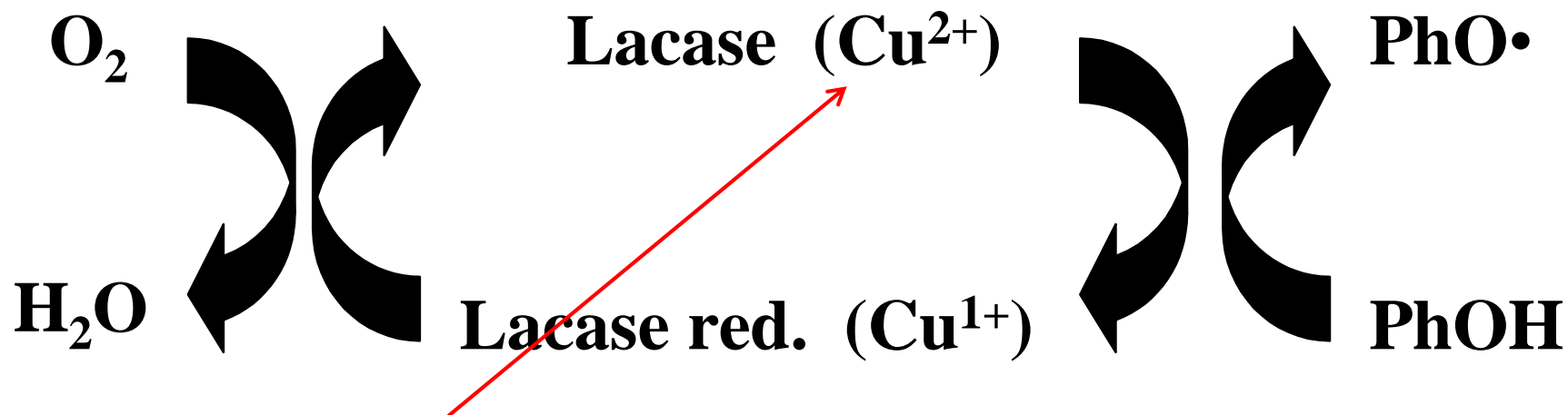
4s²

4p⁰



Cu¹⁺ d⁹ 4s¹

Lacases (EC 1.10.3.2) (AA1_1)

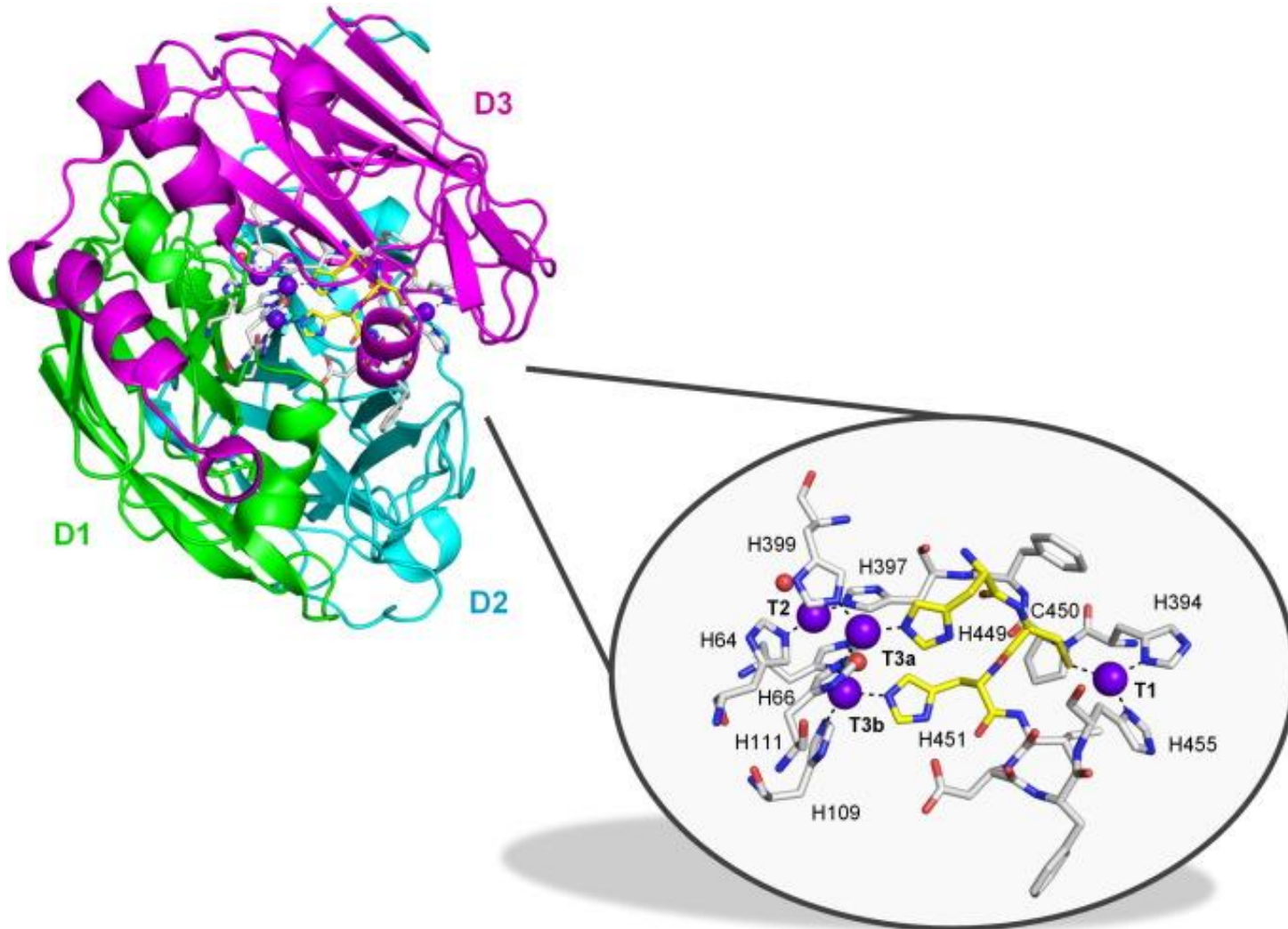


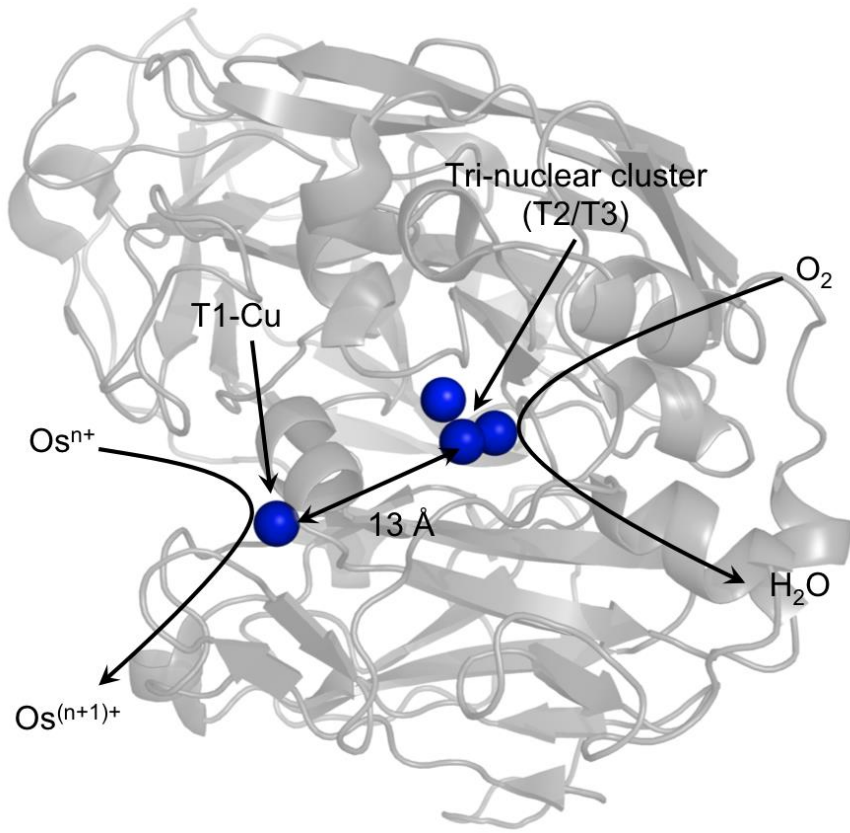
Cupro-proteínas que recebem elétrons dos fenóis a partir da redução do Cu²⁺ a Cu¹⁺. A Lac-Cu¹⁺ é então oxidada por O₂ que é reduzido à água

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

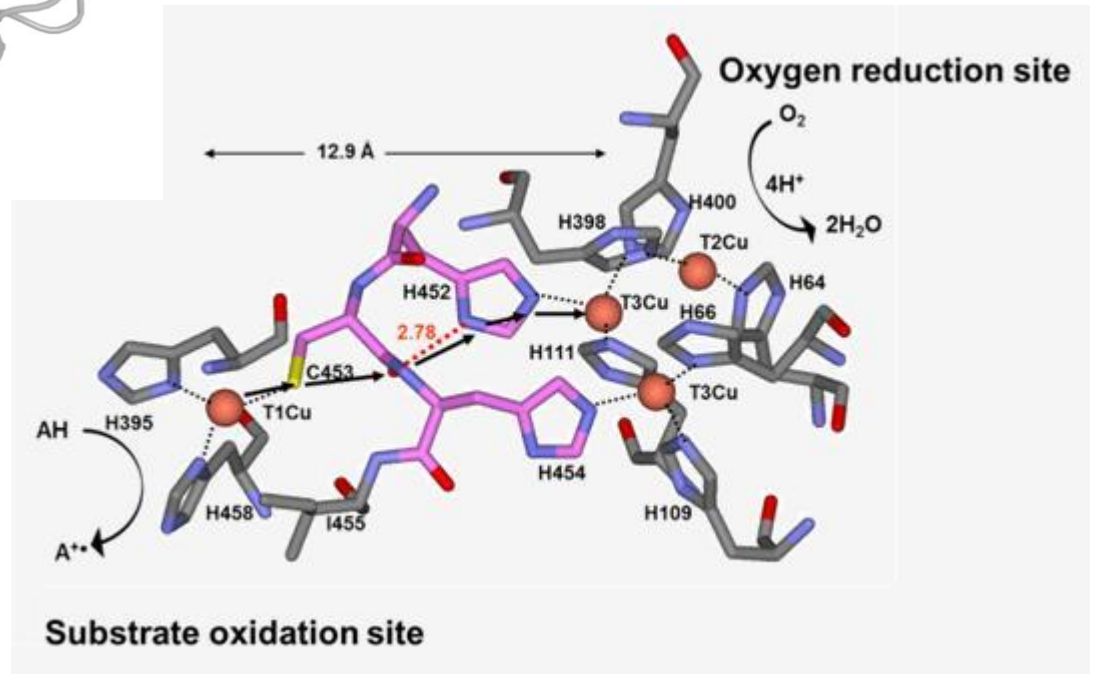
Íons de Cobre

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 O₂



Potencial redox do Cu²⁺ (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)
High-potential	
<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
Medium-potential	
<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
Low-potential	
<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

