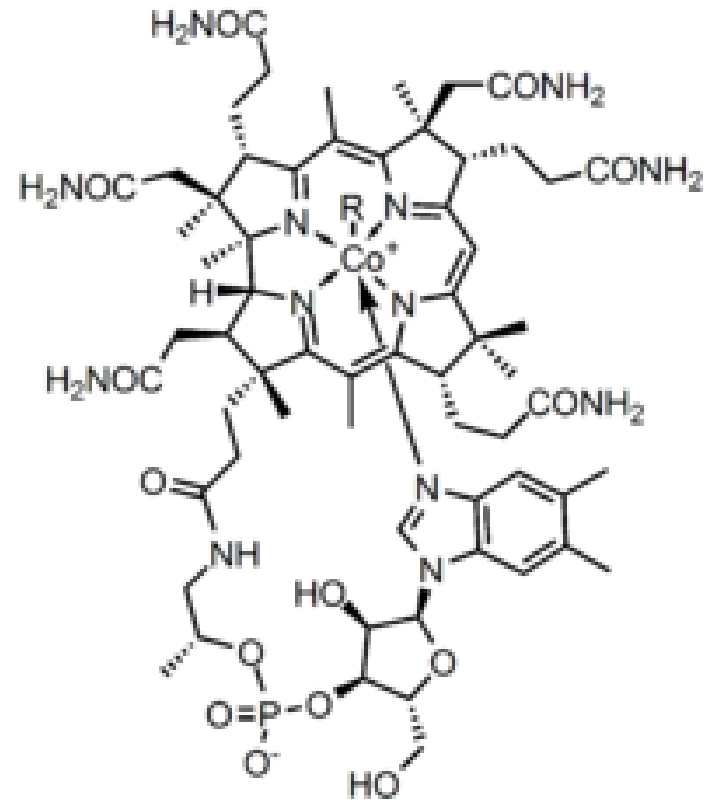
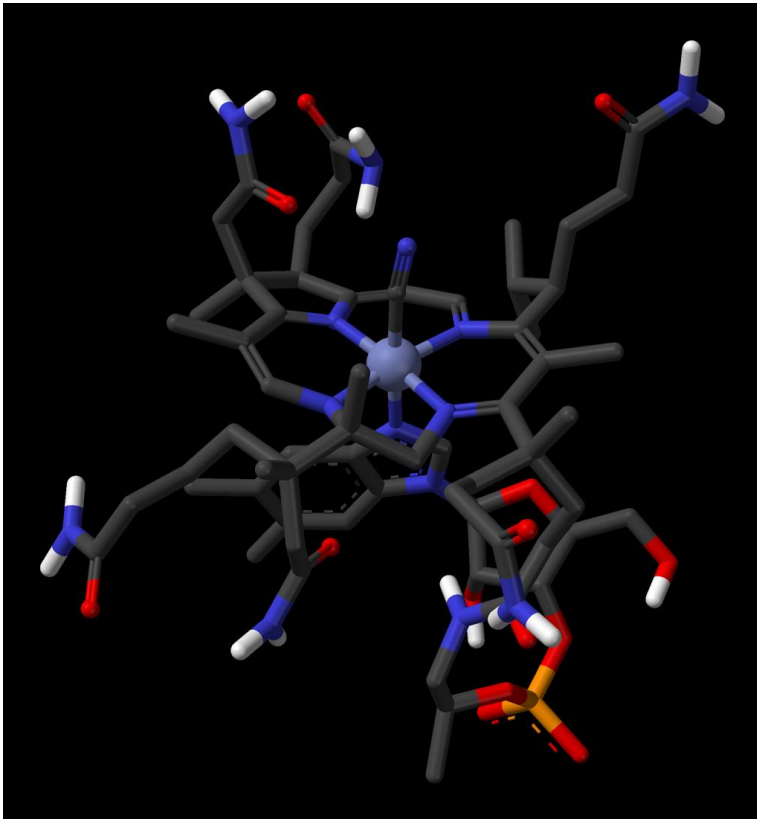


Proteínas, enzimas e co-fatores que contêm metais de transição diferentes do Fe

Íons de Cobalto

ex.: Cobalamina – base da Vitamina B12 – Atua como cofactor envolvendo oxido-redução no íon Cobalto



R = 5'-deoxyadenosyl, Me, OH, CN

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 $\text{Co}^{3+} = d^6 4s^0$

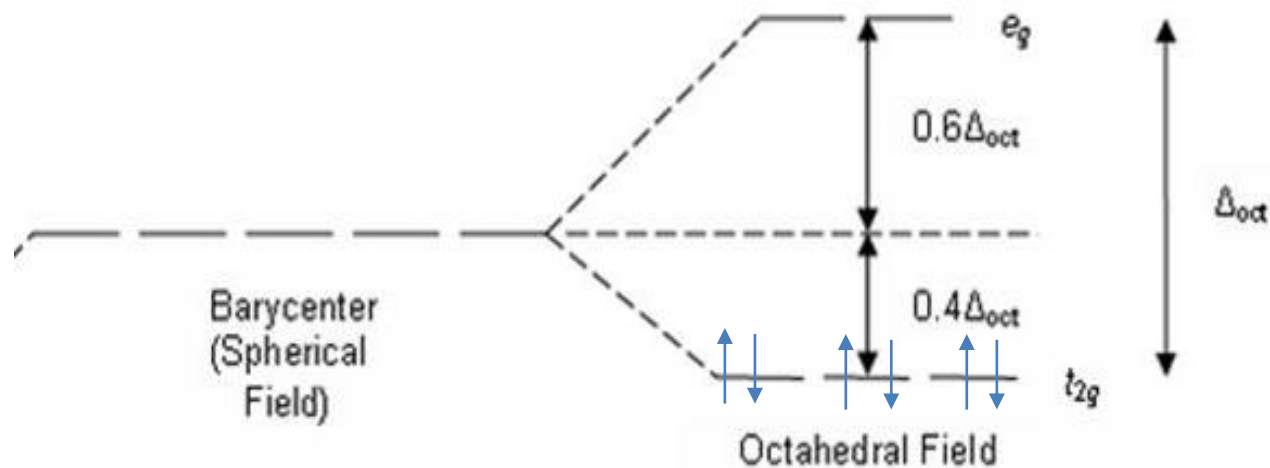
Co \gg 27 elétrons

$1s^2$

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

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

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



Estabilização = $6 \times 0,4 \Delta_{\text{Oct}} = 2,4 \Delta_{\text{Oct}} - 3$ emp. elétrons

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

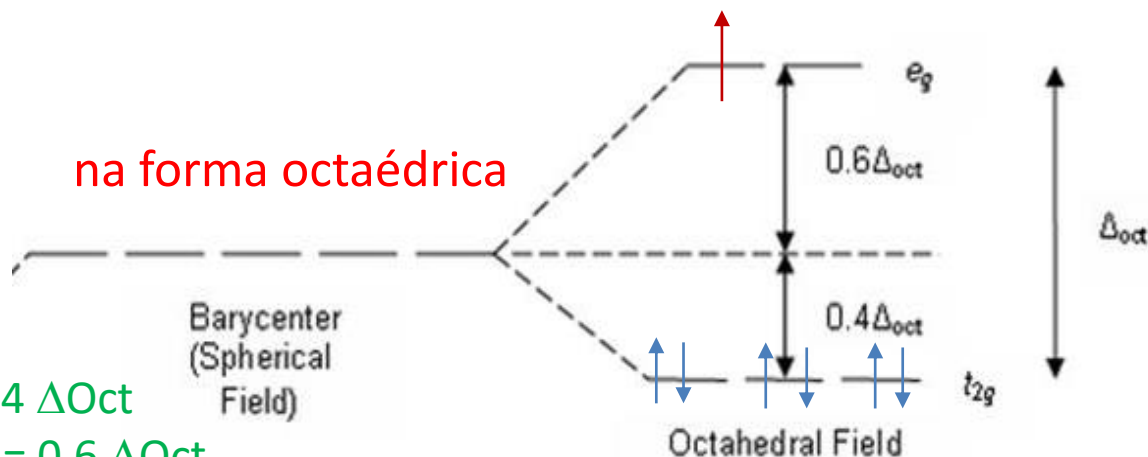
Co >> 27 elétrons

$1s^2$

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

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

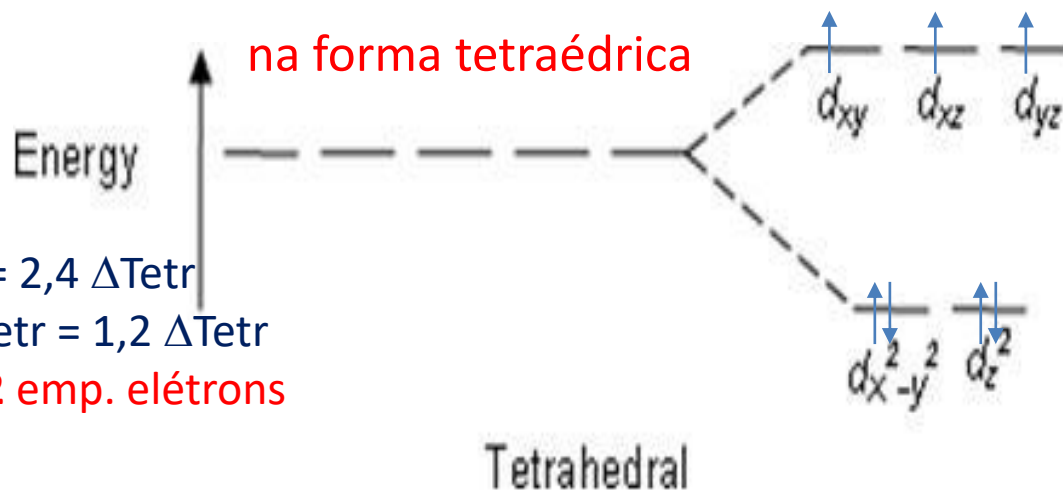
$4s^2$ $4p^0$



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

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

Co \gg 27 elétrons

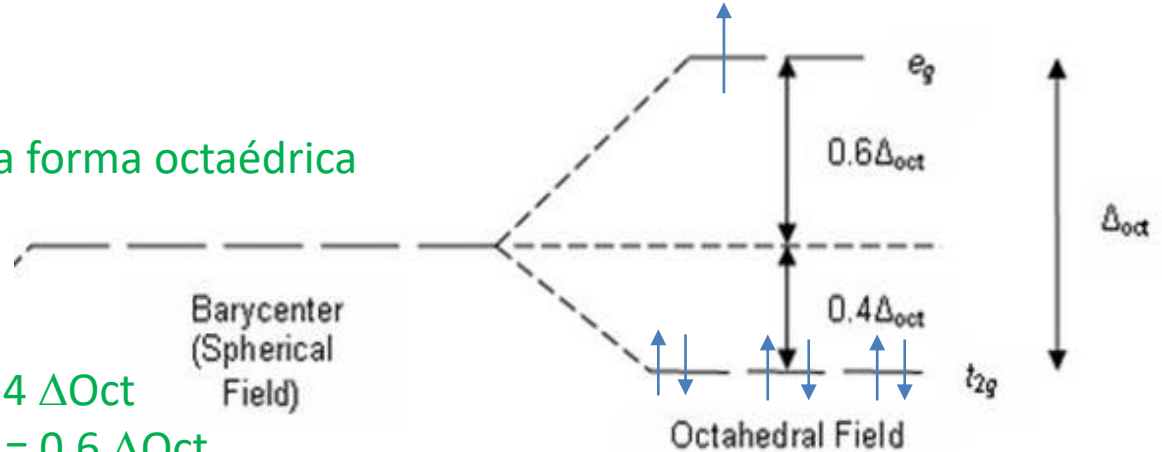
$1s^2$

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

$3s^2$ $3p^6$

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

$3d^7$ na forma octaédrica

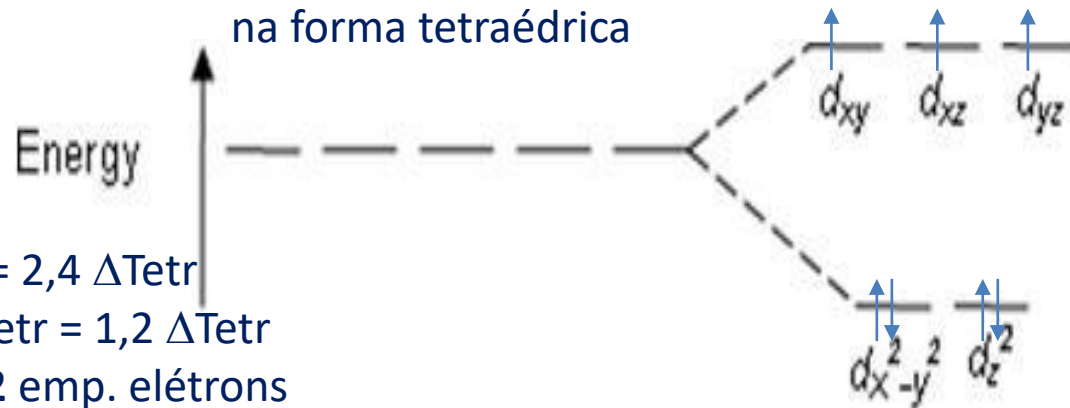


Estabilização = $6 \times 0,4 \Delta_{\text{Oct}} = 2,4 \Delta_{\text{Oct}}$

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

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

na forma tetraédrica



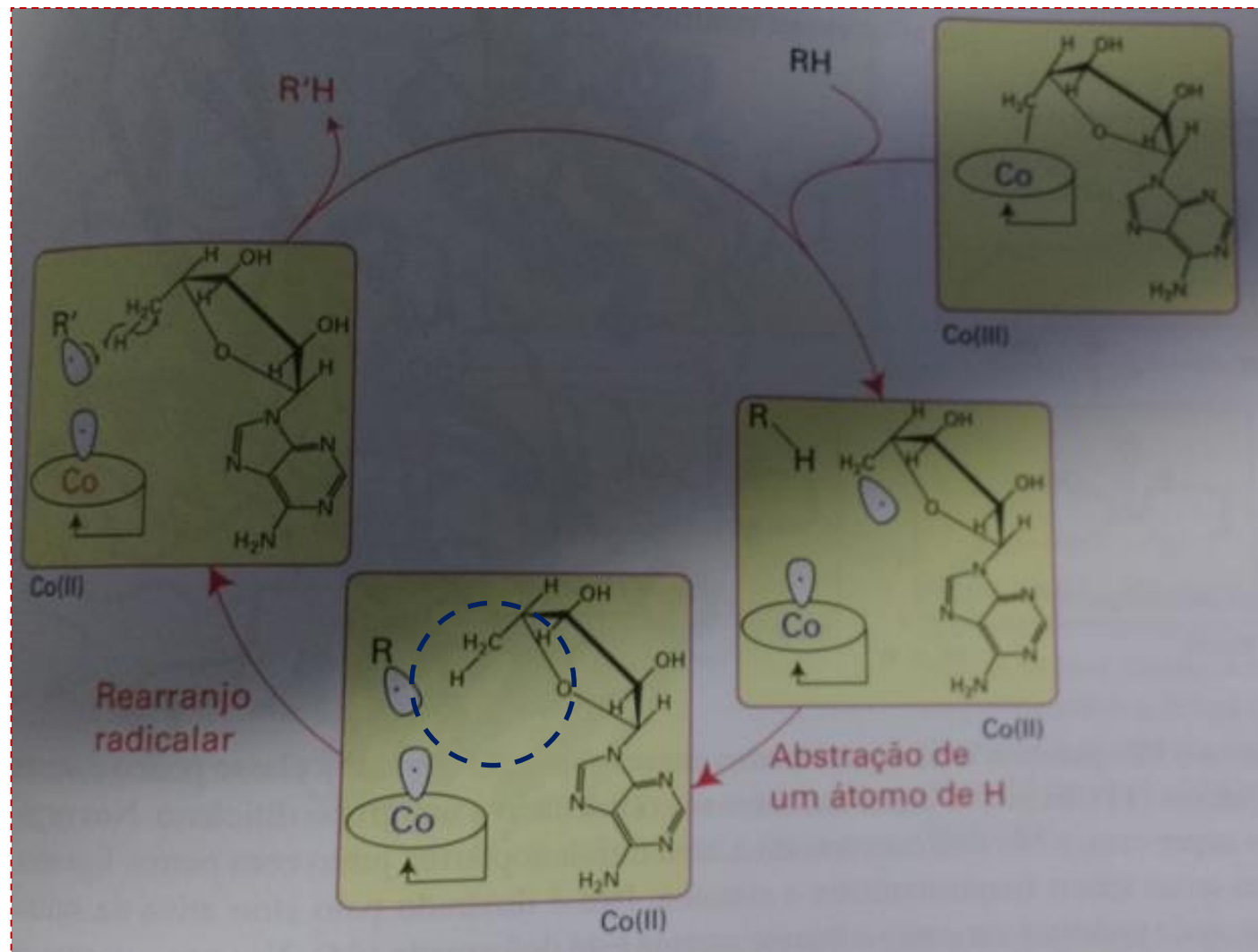
Estabilização = $4 \times 0,6 \Delta_{\text{Tetr}} = 2,4 \Delta_{\text{Tetr}}$

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

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

Tetrahedral

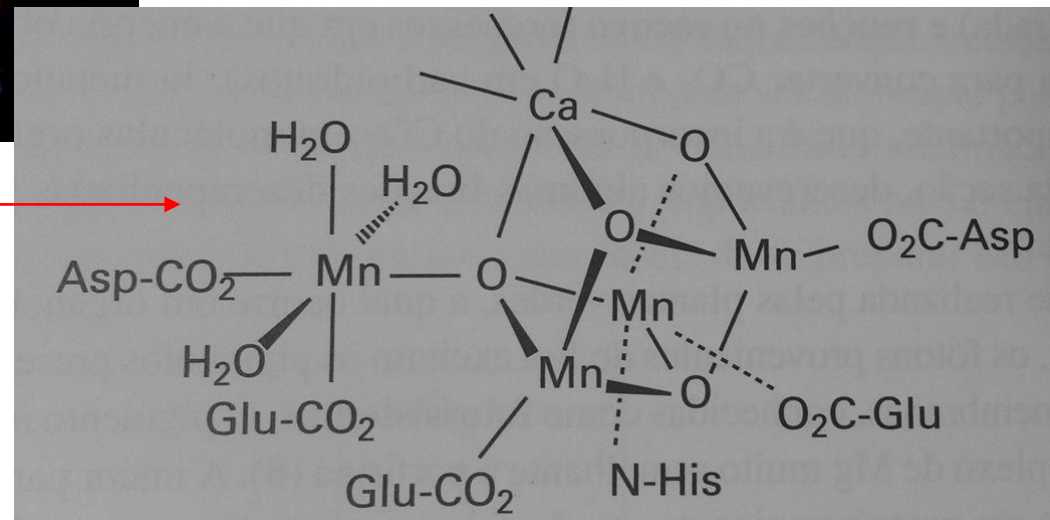
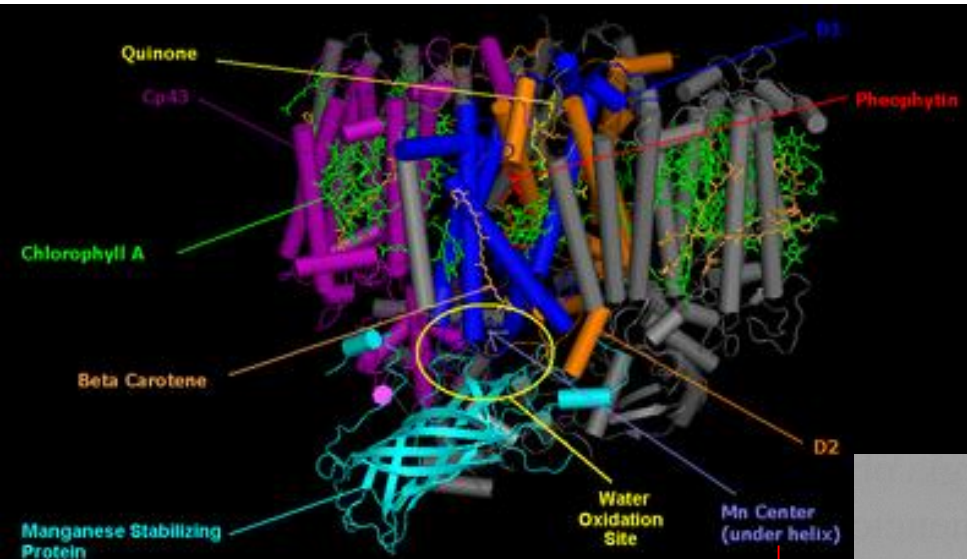
A cobalamina sofre oxido-redução no Co, **gerando radicais de carbono** nos ligantes e sofre alteração estrutural durante a reação: **octaédrica > trigonal plana (5 quelantes) > quadrado planar (4 quelantes)**. A última forma é menos estável e retorna a forma octaédrica inicial mais estável, fechando o ciclo.



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) >> $\text{Mn}^{2+} d^5 4s^0$

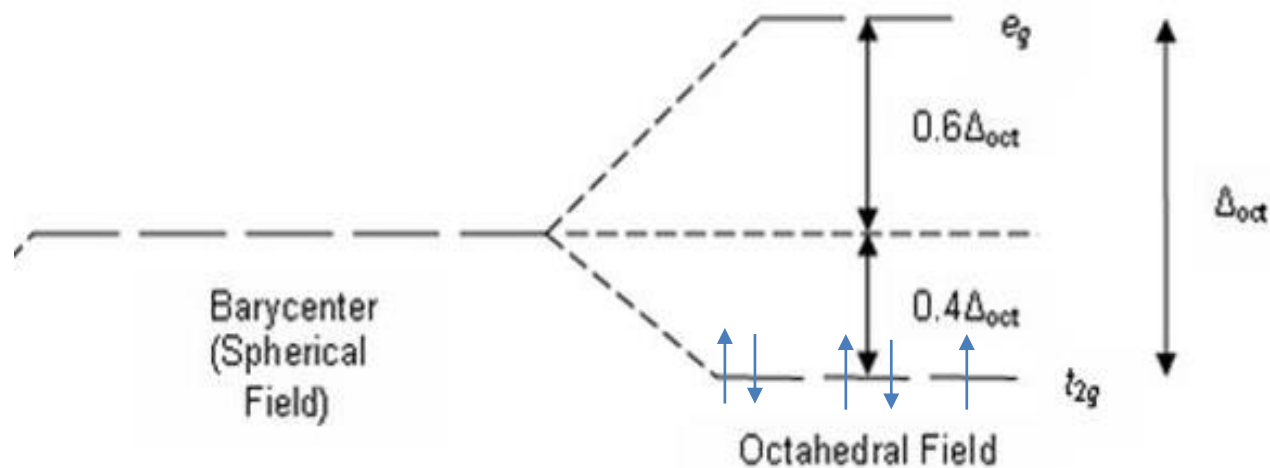
Mn >> 25 elétrons

$1s^2$

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

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

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



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

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

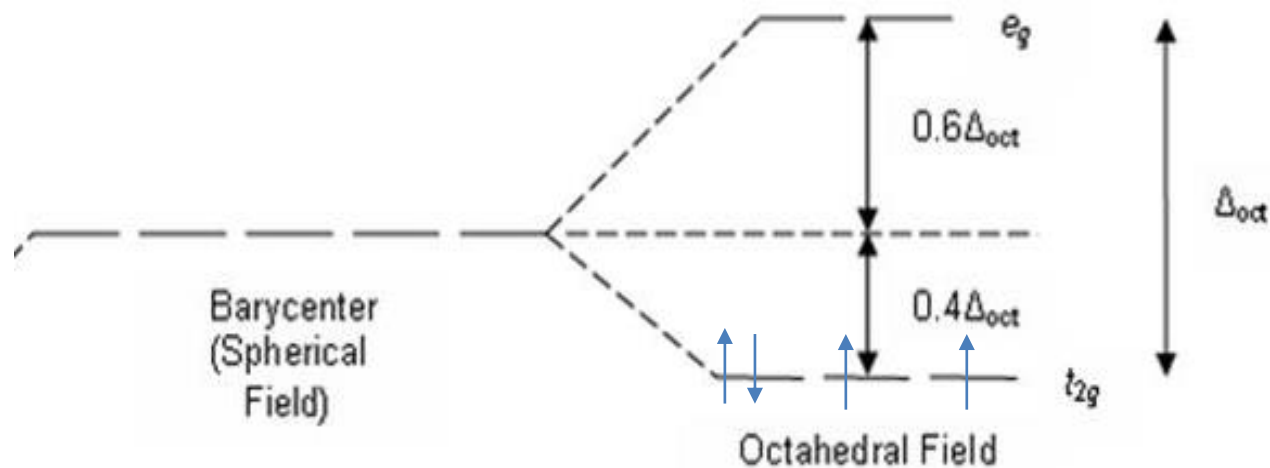
Mn >> 25 elétrons

$1s^2$

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

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

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



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

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

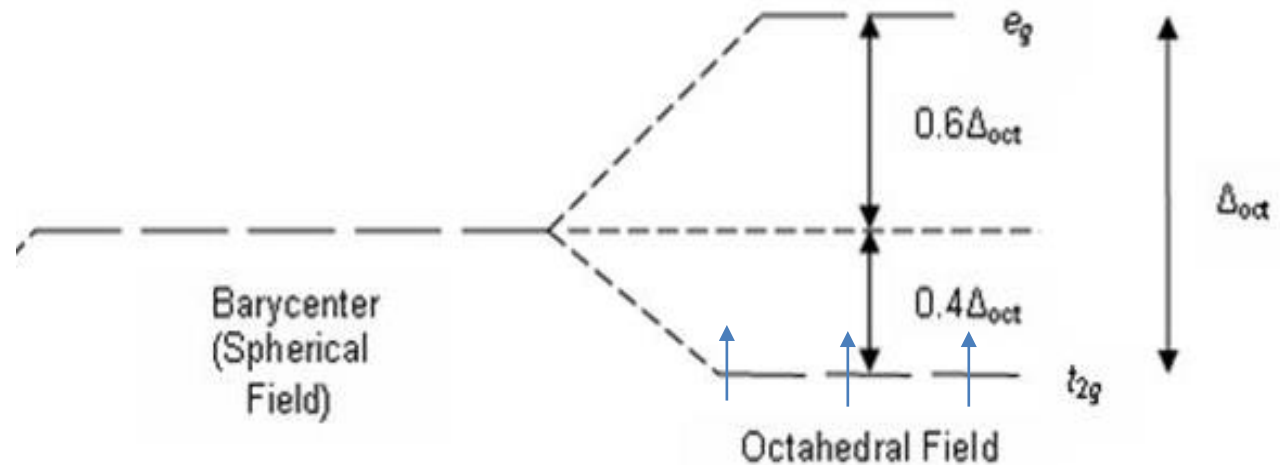
Mn >> 25 elétrons

$1s^2$

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

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

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

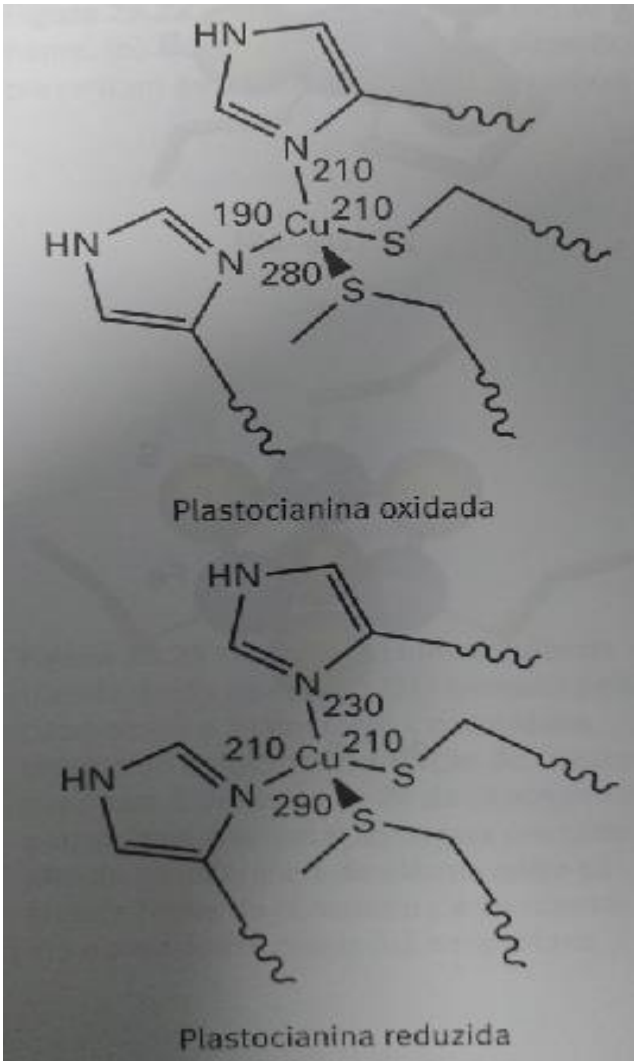


Estabilização = $3 \times 0,4 \Delta_{\text{Oct}} = 1,2 \Delta_{\text{Oct}}$

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

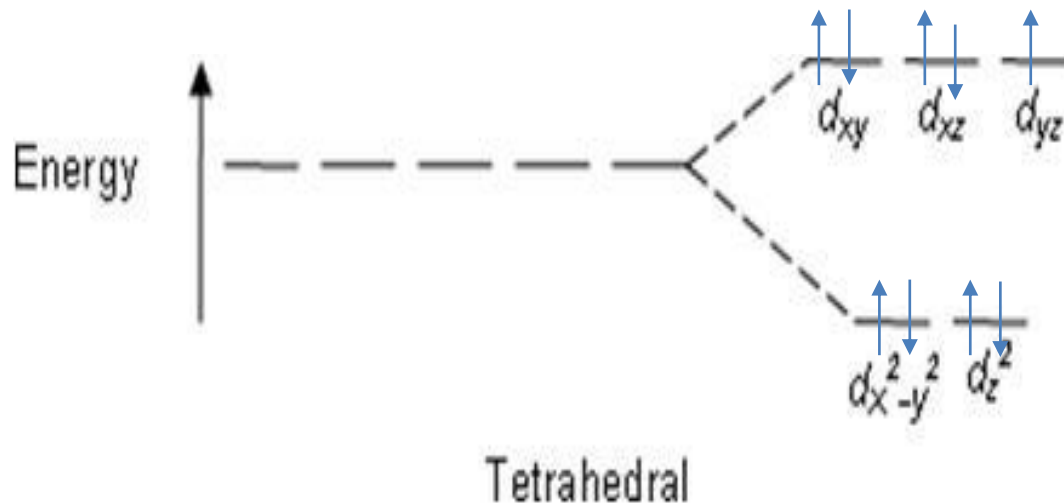
3s²

3p⁶

3d⁹

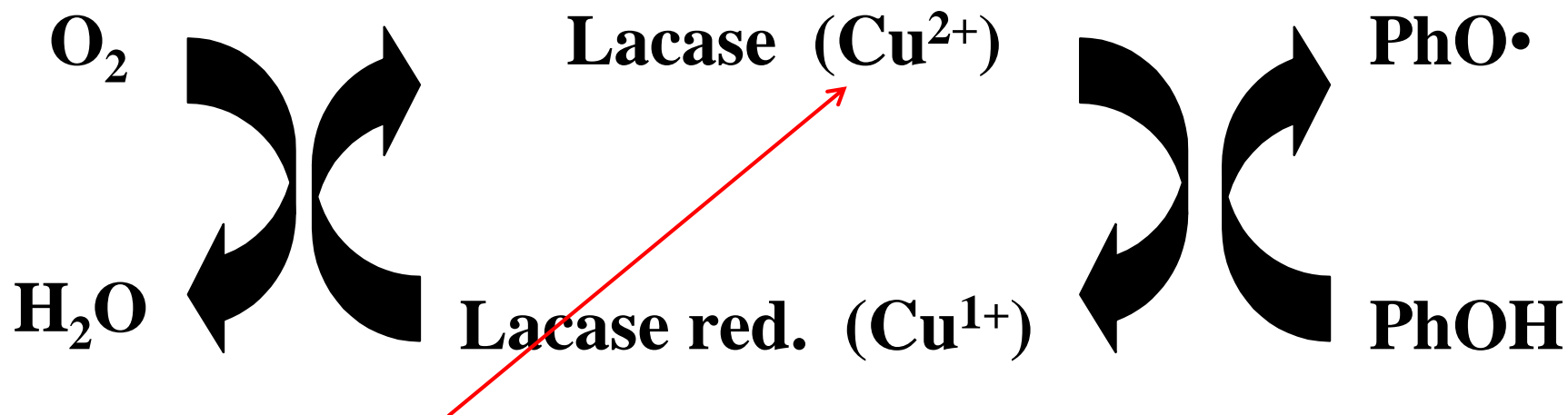
4s²

4p⁰



Cu¹⁺ d⁹ 4s¹

Lacases (EC 1.10.3.2) (AA1_1)

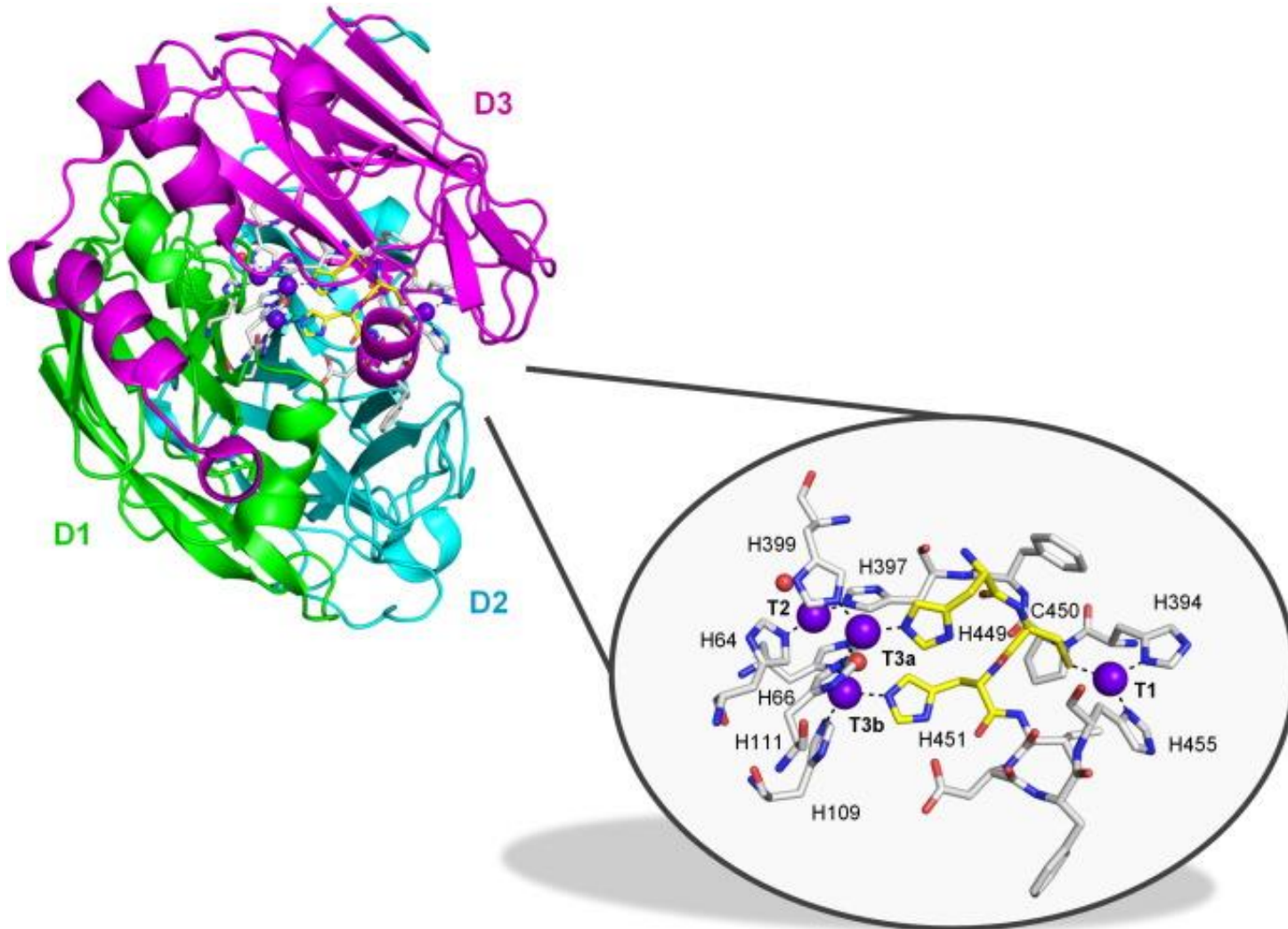


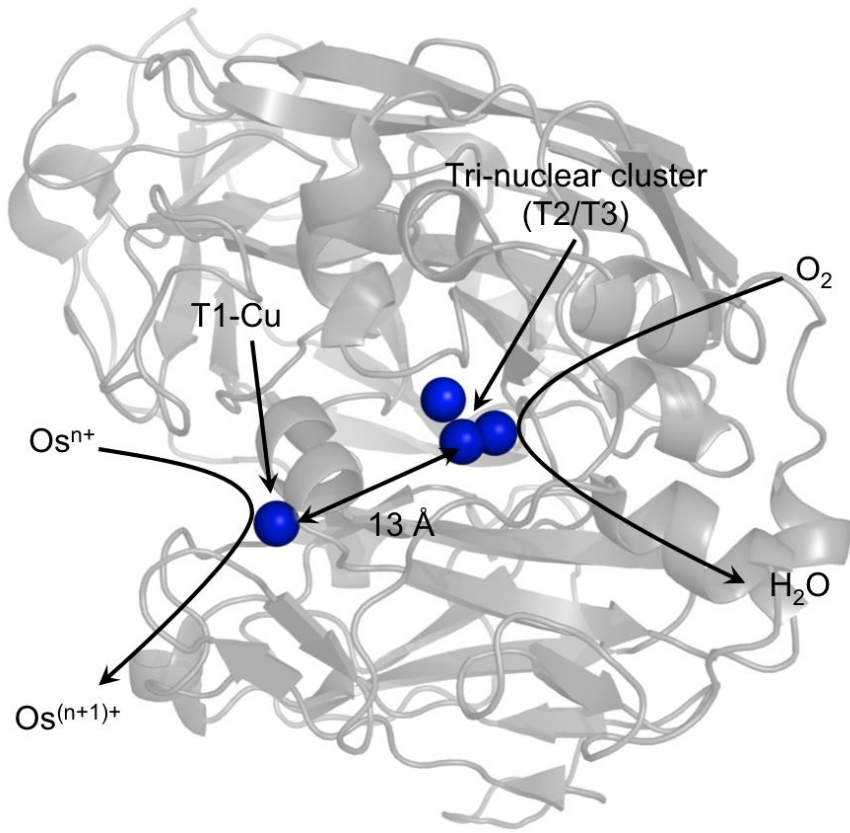
Cupro-proteínas que recebem elétrons dos fenóis a partir da redução do Cu²⁺ a Cu¹⁺. A Lac-Cu¹⁺ é então oxidada por O₂ que é reduzido à água

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

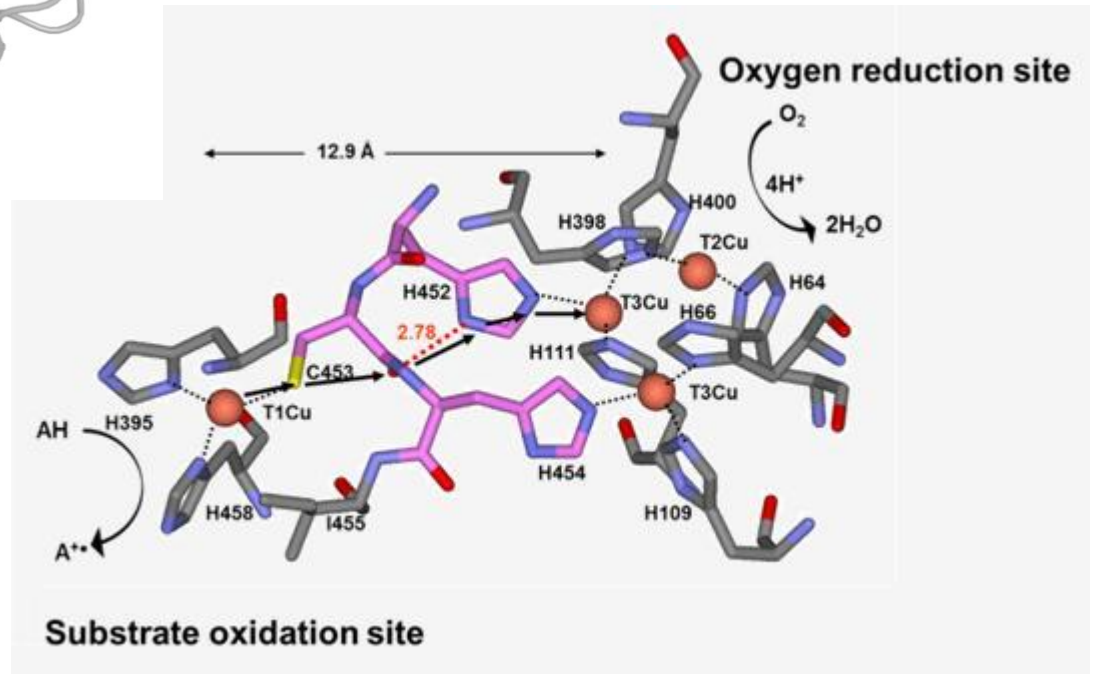
Íons de Cobre

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