

Estudo da decomposição do peróxido de hidrogênio pelo complexo $[\text{Mn}(\text{HPCINOL})(\text{h}_1\text{-NO}_3)(\text{h}_2\text{-NO}_3)]$ em meio tamponado

Josane Alves Lessa¹(PG)*, Christiane Fernandes¹(PQ), Adolfo Horn Jr¹(PQ), Érika Soares Bull¹(PG)

*josane@uenf.br

¹LCQUI – UENF – Campos dos Goytacazes/RJ.

Palavras Chave: complexo de manganês (II), catalase.

Introdução

Catalases de manganês são enzimas que atuam na decomposição do peróxido de hidrogênio, transformando-o em água e oxigênio, protegendo assim os organismos contra danos oxidativos.¹ O mecanismo pelo qual as catalases atuam não está completamente elucidado. Há, portanto, interesse na síntese de complexos de manganês de modo que estes possam ser usados no estudo da decomposição do H_2O_2 .² Nesse sentido, um novo complexo de manganês $[\text{Mn}(\text{HPCINOL})(\eta_1\text{-NO}_3)(\eta_2\text{-NO}_3)]$ **1** (Figura 1) foi sintetizado³ e estudos comprovaram sua eficiência na decomposição do H_2O_2 .⁴ Resultados prévios demonstraram que durante a decomposição do H_2O_2 , o pH do meio diminui rapidamente, levando a inativação do composto. Visando obter informações sobre o efeito do controle do pH sobre a decomposição do H_2O_2 , neste trabalho relatamos estudos cinéticos e espectroscópicos realizados em meio tamponado (pH = 7,2).

Resultados e Discussão

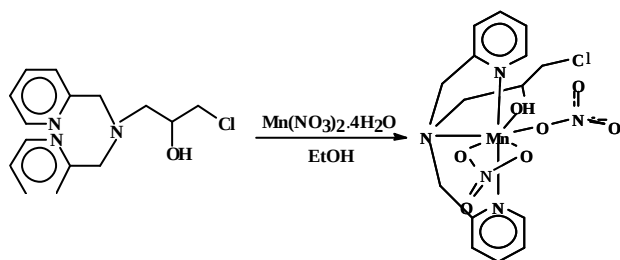


Figura 1. Esquema de síntese do complexo **1**.

O espectro eletrônico do complexo **1** caracteriza-se pela ausência de transições eletrônicas na região do visível, sendo esse comportamento típico de compostos de Mn^{II} . A adição de H_2O_2 à solução aquosa do complexo resulta no aparecimento de bandas em 434, 544, 630 e 776 nm, cujos valores de ϵ estão entre 250 e $100 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Quando o mesmo procedimento é realizado em meio tamponado (pH = 7,2), são observadas bandas nas mesmas regiões, porém com valores de ϵ mais intensos, na faixa de $1.800\text{-}400 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Tal característica é atribuída a presença de espécies binucleares do tipo $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$ contendo ponte di- μ -oxo,

sendo que os grupos ponte são responsáveis pelas bandas de transferência de carga.

Estudos cinéticos foram realizados a 25°C utilizando-se o método das velocidades iniciais para determinar as velocidades das reações realizadas em meio tamponado e não tamponado. Observou-se produção consideravelmente maior de O_2 em meio tamponado (Figura 2). A constante de velocidade observada para o sistema tamponado foi $4,58 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, sendo que no meio não tamponado foi $0,80 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

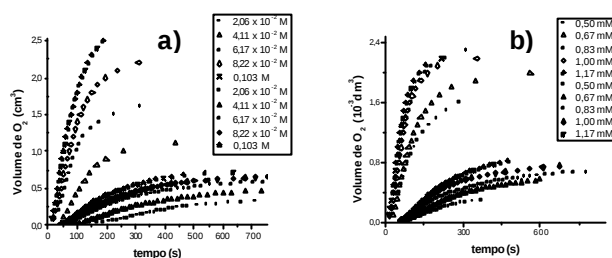


Figura 2. O_2 produzido com o tempo em meios tamponado (símbolos não-preenchidos) e não tamponado (símbolos preenchidos): a) concentração fixa do complexo. b) concentração fixa de H_2O_2 .

Conclusões

Foi verificado que a reatividade do complexo frente ao H_2O_2 é dependente do pH uma vez que observou-se reatividade consideravelmente maior em meio tamponado. A diferença de comportamento da reação em estudo pode ser atribuída ao fato de que em meio não tamponado o pH do meio diminui (Figura 1), inibindo a formação da espécie ativa e, conseqüentemente, a decomposição do H_2O_2 .

Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPERJ.

¹ Dubois, L.; Caspar, R.; Jacquamet, L.; Petit, P.; Charlot, M.; Baffert, C.; Collomb, M.; Deronzier, A. e Latour, J. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4817.

² Pecoraro, V. L.; Wu, A. J. e Penner-Hahn, E. *Chem Rev.* **2004**, *104*, 903.

³ Lessa, J. A.; Fernandes, C.; Horn Jr, A.; Catharino, R. R.; Eberlin, M. N. e Benassi Neto, M. *XXIX RASBQ* **2006**, Livro de resumos: QI-66.

⁴ Lessa, J. A.; Fernandes, C.; Horn Jr, A.; Bull, E. S.; Pinheiro, C. B. e Farah, L. L. *XIII BMIC*, **2006**, *1*, 93.