

Estudo da decomposição de H₂O₂ pelo complexo [Mn(HPCINOL)(h₁-NO₃)(h₂-NO₃)] por ESI-(+)-MS/MS: identificação da espécie ativa

Josane Alves Lessa¹(PG) *, Christiane Fernandes¹(PQ), Adolfo Horn Jr¹(PQ), Marcos Nogueira Eberlin²(PQ), Rodrigo Ramos Catharino²(PQ), Mario Benassi²(PG)

*josane@uenf.br

¹LCQUI – UENF – Campos dos Goytacazes/RJ

²Laboratório ThoMSon - IQ- UNICAMP- Campinas/SP

Palavras Chave: complexo de manganês (II), catalase, ESI-(+)-MS/MS

Introdução

As catalases de manganês são enzimas que atuam na decomposição do peróxido de hidrogênio. Estas enzimas apresentam em seu sítio ativo uma estrutura binuclear de Mn.¹ Estudos indicam que durante o ciclo catalítico a catalase apresenta os estados de oxidação Mn^{II}, Mn^{II}Mn^{III}, Mn^{III} e Mn^{III}Mn^{IV}. Porém, o mecanismo pelo qual esta atua não está completamente elucidado.²

Uma das técnicas que tem fornecido valiosas informações acerca da composição de intermediários de reação observados no estudo de compostos miméticos à catalase, é a espectrometria de massas.³

Neste trabalho relatamos o acompanhamento da reação entre o complexo [Mn(HPCINOL)(η¹-NO₃)(η²-NO₃)]¹⁺ e H₂O₂ por espectrometria de massas com ionização por spray de elétrons (ESI-(+)-MS/MS).

Resultados e Discussão

A reação entre o complexo **1** e H₂O₂ foi realizada em MeOH/H₂O (1:1) e acompanhada por ESI-(+)-MS/MS, sendo obtidos espectros a cada 30 s. Os resultados revelam o surgimento de um sinal adicional de *m/z* 722, o qual não está presente no espectro do composto puro, o que permitiu atribuí-lo a um intermediário da reação em estudo. Este sinal foi atribuído à espécie binuclear [Mn^{III}Mn^{IV}(μ-O)₂(PCINOL)₂]⁺ (Figura 1). A estrutura proposta para esta espécie é amparada por estudos da reatividade do complexo **1** por espectroscopia eletrônica, cujo espectro obtido foi atribuído a uma espécie binuclear Mn^{III}Mn^{IV} constituída por duas pontes oxo.^{3,4} Foi verificado que este intermediário é formado imediatamente após a adição de H₂O₂ à solução do complexo, o que sugere que o H₂O₂ sofre cisão, gerando a espécie binuclear M^{III}(-O)₂-Mn^{IV}, a qual catalisa a decomposição de outras moléculas de H₂O₂ em oxigênio e água, sendo, provavelmente, a espécie ativa da reação de decomposição do H₂O₂.

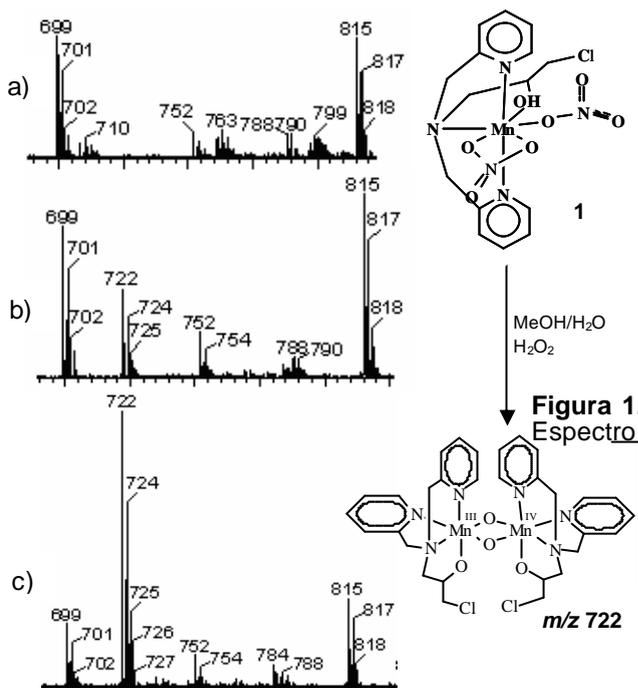


Figura 1. Espectro

s de massas obtidos (a) antes e após (b) 1 min e (c) 5 min da adição de H₂O₂ à solução do complexo **1** em MeOH/H₂O (1:1). Do lado direito é apresentada proposta de estrutura para a espécie intermediária correspondente a *m/z* 722.

Conclusões

A técnica de ESI-(+)-MS/MS permitiu a identificação da espécie binuclear [Mn^{III}Mn^{IV}(μ-O)₂(PCINOL)₂]⁺ de *m/z* 722, a qual é responsável pela decomposição do H₂O₂.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPERJ, FAPESP

¹ Antonyuk, S. V.; Melik-Adamyanyan, V. R.; Lanzin, V. S.; Hempstead, P. D.; Harrison, P. J. e Barynin, V. V. *Crystallography Reports*, **2002**, *45*, 105;

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

³ Dubois, L.; Caspar, R.; Jacquamet, L.; Petit, P.; Charlot, M.; Baffert, C.; Collomb, M.; Deronzier, A. e Latour, J. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4817.

⁴ Lessa, J. A.; Fernandes, C.; Horn Jr, A.; Bull, E. S.; Pinheiro, C. B. e Farah, L. L. *XIII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry*, **2006**, 93.