

Investigação das reações de Transferência de Elétrons entre complexo de Mn(II)-4-Metilimidazol e metaloproteínas de Fe(III).

Fabio William Rodrigues^{1*}(IC), Inara de Aguiar¹ (PG), Rose M. Carlos¹ (PQ).

¹Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, CP 676, 13565-905, São Carlos, SP.

fabowrs@gmail.com

Palavras Chave: 4-metilimidazol, manganês (II), metaloproteínas, transferência de elétrons.

Introdução

As reações de **TE** a distâncias longas no meio biológico ocorrem em várias etapas e por intermédio da formação de radicais orgânicos (radicais de aminoácidos, radicais de bases nucleotídeas) promovendo, desta maneira, o movimento dos elétrons ao longo da cadeia. A identificação das várias etapas envolvidas nestas reações de **TE** e os intermediários radicalares ativos permitiria a elucidação do mecanismo de **TE** entre as metaloproteínas com conseqüentes aplicações em áreas como medicina, biologia e ciências dos materiais. Nosso grupo de pesquisa vem trabalhando no desenvolvimento, preparação, caracterização e avaliação das propriedades físicas e químicas de complexos de manganês(II) que possam atuar como oxidantes e/ou redutores em **TE** com metaloproteínas. Neste projeto, em particular, direcionamos nossos estudos para a etapa rápida do processo de **TE**. Uma das estratégias pretendidas é gerar fotoquimicamente o radical aminoácido com um oxidante forte e acompanhar sua reatividade cinética utilizando técnicas espectroscópicas e eletroquímicas. Neste trabalho é descrito a síntese, caracterização, propriedades eletroquímicas e fotoquímicas do complexo *fac*-[Mn(CO)₃(phen)(4Melm)] (*fac-1*). Este trabalho explora também as propriedades fotoquímicas deste complexo frente a metaloproteínas (mioglobina e citocromo C).

A identificação das espécies radicalares, a cinética das reações e sua reatividade serão realizadas pelas técnicas espectroscópicas (UV-vis, FTIR, EPR, RMN de H¹ e C¹³), eletroquímicas (voltametria cíclica e por diferencial de pulso), fotoquímicas (estado estacionário e resolvido no tempo) e fotofísicas (estado estacionário e resolvido no tempo).

Resultados e Discussão

O complexo *fac-1* apresenta uma absorção em 380 nm ($\epsilon_{\text{max}} = 3200 \text{ mol}^{-1}\text{Lcm}^{-1}$). Uma vez que o ligante 4-Me-im é um doador de elétrons relativamente forte (pKa=7,5) é possível que a transição de transferência de carga 4Me-im → phen (LMCT) ocorra na mesma região da banda intensa de MLCT (Mn → phen) a 380 nm. Isto faz com que a excitação do complexo com luz de 350nm resulte na população de dois estados excitados diferentes o que pode levar a uma alteração significativa das

propriedades redox deste complexo no estado excitado em relação ao complexo *fac*-[Mn(CO)₃(phen)Im]. Como esperado, a irradiação deste complexo com luz de 350nm resultou na formação do isômero meridional ($\lambda_{\text{max}} = 580 \text{ nm}$) e de uma espécie radicalar identificada pelas técnicas espectroscópicas (UV-vis, FTIR, RMN de H¹). Os estudos de fotólise contínua do complexo em tampão fosfato pH 7,4 também levou a formação do radical mer-[Mn(CO)₃(phen)(4Melm)], o qual foi imediatamente suprimido pela adição de metaloproteínas de Fe(III) (mioglobina e citocromo C), formando as metaloproteínas reduzidas (MioglobinaFe(II) e citocromo C). O citocromo C reduzido é observado com máximos de absorção em 414, 520 e 550 nm,, já a mioglobina reduzida é evidenciada com o máximo de absorção em 408 nm, como mostrado na Figura 1.

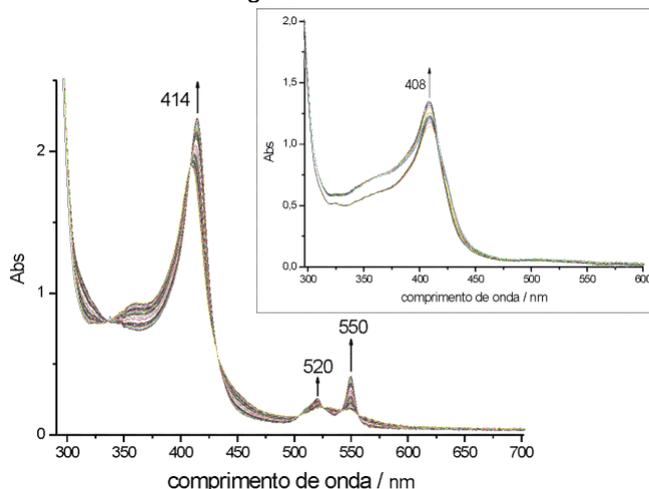


Figura 1. Espectro de absorção no UV-Vis após excitação com luz de 350 nm, na presença de Citocromo C e *fac-1*. Em destaque, espectro de absorção na presença de mioglobina e *fac-1* após excitação com luz de 350 nm.

É interessante notar que o citocromo C reage mais rapidamente com o radical que a mioglobina.

Conclusões

Os resultados obtidos são promissores quanto ao uso deste complexo como fotossensibilizador para reações de transferência de elétrons em metaloproteínas.

Agradecimentos

FAPESP, CAPES e CNPq.

Higgs, T.C.; Helliwell, M.; Garner, C.D. *J. Chem. Soc. Dalton Trans*
1996, 2101

Carlos, R.M.; Lima, Neto B.S.; Neumann M.G.; *Photochem.*
Photobiol **2004**, 80, 203