

Estudo Electrocatalítico de um Sistema Biomimético da Enzima Multinuclear de Cobre Frente à Redução de Oxigênio.

Iorquirene O. Matos¹ (PG), Tiago L. Ferreira² (PQ), Mauro Bertotti² (PQ) e Wendel A. Alves^{1*} (PQ).
wendel.alves@ufabc.edu.br

¹Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Santo André, São Paulo.

²Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.

Palavras Chave: complexos de cobre(II), oxigênio molecular e sistemas biomiméticos.

Introdução

Uma das principais reações químicas da natureza é aquela que converte O_2 a H_2O . É uma das classes de enzimas que catalisam esta reação são as enzimas multinucleares de cobre. Essas proteínas são classificadas em função do seu comportamento espectroscópico, seqüência e reatividade química. O entendimento de como estas enzimas trabalham a nível molecular é de vital importância para o entendimento de suas funções catalíticas. Nesse sentido, este trabalho propõe um estudo eletroquímico da redução catalítica de O_2 sobre um eletrodo de carbono vítreo ($0,28\text{ cm}^2$) modificado com um complexo de cobre(II), derivado do ligante (4-imidazolil)etileno-2-amino-1-etilpiridina (*apyhist*),^[1] imobilizado em membrana de Nafion®, visando o desenvolvimento de novos eletrocatalisadores baseado em modelos biomiméticos.

Resultados e Discussão

Em solução aquosa, o complexo mononuclear de cobre(II) está em equilíbrio com a correspondente espécie tetranuclear macrocíclica, onde os centros de cobre estão ligados através de um ligante ponte imidazolato (Figura 1).

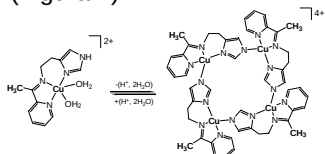


Figura 1. Representação do equilíbrio em solução.

O voltamograma de anel-disco rotatório (RDE) do filme de $Nafion/[Cu_4(apyhist)_4]^{4+}$ ICV na presença de $O_{2(sat)}$ numa solução tampão fosfato pH 9,0 ($0,1\text{ mol L}^{-1}$), exibe uma corrente catódica bastante acentuada por volta de $-0,1\text{ V}$, potencial coincidente ao par Cu^{II}/Cu^I . Entretanto, quando o eletrodo modificado é colocado na presença de H_2O_2 observa-se uma menor diminuição na corrente de pico catódico e uma menor inclinação na curva de redução, indicando um processo envolvendo 4 e 2 elétrons, respectivamente. Além disso, observa-se uma sobreposição nas correntes de pico catódico do H_2O_2 comparado ao O_2 e um desdobramento nos picos de redução (Figura 2), atribuídos aos dois

estágios de redução do oxigênio molecular. Em seguida, estudaram-se os efeitos do pH da solução e de preparo da amostra sobre a superfície do eletrodo em pH 7,0 e 9,0, uma vez que o pKa do ligante imidazol coordenado ao cobre(II) é 8,5. Os melhores resultados indicaram que as maiores correntes foram obtidas utilizando-se uma solução pH 9,0, indicando que a espécie macrocíclica é um melhor eletrocatalisador do que a espécie mononuclear.

O gráfico da razão entre $i \times v^{1/2}$ exibiu um comportamento característico de processo eletroquímico-químico catalítico, indicando a existência de reação química acoplada. Assim sendo, através do gráfico de Koutecky-Levich foi possível determinar o número total de elétrons ($n=3,96$). Além disso, para obtermos mais informações sobre o mecanismo de redução de O_2 curvas de polarização também foram realizadas, em seguida ajustadas pela equação de Cottrell, cujo valor foi de 4,06, bastante condizente ao experimento anterior.

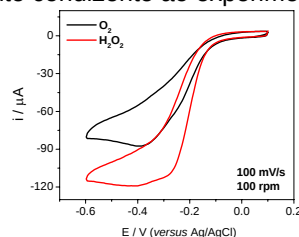


Figura 2. Voltamogramas RDE do eletrodo modificado na presença de O_2 e H_2O_2 em tampão fosfato pH 9,0.

Conclusões

Este trabalho sugere que o eletrodo modificado com a espécie macrocíclica $[Cu_4(apyhist)_4]^{4+}$ proporciona uma diminuição no sobrepotencial e um aumento significativo na densidade de corrente de pico de redução do oxigênio. O complexo imobilizado proporciona um processo de redução eletrocatalítico de O_2 eficiente. A resposta pode estar associada à baixa resistência, à transferência de carga e ao efeito catalítico do filme formado.

Agradecimentos

UFABC e CNPq (Proc. n.º. 555592/2006-5).

¹ Alves, W. A.; Almeida-Filho, S. A.; Santos, R. H. A.; Ferreira, A.M.D.C. *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, 6, 294.