

# Elucidação da cinética de transferência eletrônica de complexos oxo-manganês biomimetizadores de centros enzimáticos do fotossistema II.

Cibely S. Martin (PG) e Marcos F. S. Teixeira (PQ)\*

\*funcao@fct.unesp.br

Grupo de Pesquisa em Eletroanalítica e Sensores – (GPES) - Departamento de Física, Química e Biologia (DFQB)  
Universidade Estadual Paulista (UNESP) – CEP 19.060-900 – Presidente Prudente/SP

Palavras Chave: Complexo Oxo-Manganês, EDR, Transferência Eletrônica

## Introdução

Os complexos polinucleares de manganês têm recebido importantes contribuições através do estudo de modelos e análogos sintéticos, com o objetivo de biomimetizar o sítio ativo de várias enzimas tanto na catálise homogênea quanto heterogênea. Dessa forma, o estudo do comportamento cinético relacionados com a transferência eletrônica desses complexos é de grande importância para o desenvolvimento de novos sensores químicos. O objetivo deste trabalho foi elucidar a cinética de transferência eletrônica de complexos de oxo-manganês através da voltametria linear com eletrodo de disco rotatório (EDR).

## Resultados e Discussão

A síntese do complexo  $[\text{Mn}_2^{\text{IV}}\text{O}_2(\text{terpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}$  (**1**) e  $[\text{Mn}_4^{\text{IV}}\text{O}_5(\text{terpy})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{6+}$  (**2**) (terpy = 2,2',6,2"-terpiridina) foram, respectivamente, realizado de acordo com os procedimentos descritos na literatura<sup>1,2</sup>. Os complexos foram caracterizados por voltametria cíclica e o estudo cinético foi realizado por voltametria de disco rotatório (EDR) em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos contendo 1 mmol L<sup>-1</sup> de cada complexo em 0,5 mol L<sup>-1</sup> de NaNO<sub>3</sub>. As análises cinéticas foram realizadas separadamente para cada complexo, onde os eletrodos utilizados foram: eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referencia, fio de platina como eletrodo auxiliar e eletrodo de carbono vítreo como eletrodo de trabalho. As medidas de voltametria cíclica, realizada em NaNO<sub>3</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> com velocidade de varredura de 25 mV s<sup>-1</sup>, mostraram processo redox em  $E_{pa} = 0,87$  V e  $E_{pc} = 0,64$  V vs ECS e  $E_{pa} = 0,84$  V e  $E_{pc} = 0,54$  V vs ECS para o complexo 1 e 2, respectivamente. Os perfis voltamétricos obtidos foram semelhantes para ambos complexos indicando que os processos redox são atribuídos ao centro metálico do complexo (Mn<sup>IV</sup>→Mn<sup>III</sup>). O estudo cinético realizado por voltametria linear utilizando eletrodo de disco rotatório com intervalo de 100 a 5000 rpm apresentam ondas eletronicamente irreversíveis para ambos os complexos, porém para baixas velocidades de rotação o complexo 2 apresentou dois processos (Figura 1). Através das análises das ondas foram obtidos importantes parâmetros cinéticos eletroquímicos associados com transferência de elétrons, que auxiliaram na elucidação do comportamento observado para o complexo 2. A

Tabela 1 lista os principais parâmetros cinéticos obtidos para os complexos.

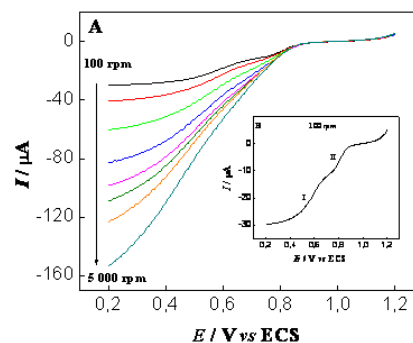


Figura 1. A) Voltamogramas de varredura linear para solução 1 mmol L<sup>-1</sup> do complexo 2 em NaNO<sub>3</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Velocidade de rotação de 100 a 5000 rpm.  $v = 25$  mV s<sup>-1</sup>. B) Onda obtida em 100 rpm.

Tabela 1. Parâmetros obtidos das ondas voltamétricas obtidas por EDR.

Parâmetro	rpm	1		2	
		I	II	I	II
$E_{1/2}$ (V vs ECS)	100	0,418	0,646	0,630	
	5000	0,375	0,596	0,634	
Coef. Trans carga ( $\alpha n$ )	100	0,191	0,362	0,204	
	5000	0,251	0,230	0,352	
Coef. Difusional ( $\times 10^{-5}$ cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )		2,3	6,7	6,7	
Cons. Velocidade Aparente $K_e$ ( $\times 10^{-5}$ s <sup>-1</sup> )	100	2,6	1,5	3,9	
	5000	0,055	0,8	0,2	
Const. Velocidade Padrão $K_0$ (s <sup>-1</sup> )		15,42	$1,83 \times 10^{-4}$	0,076	
nº elétrons*		2	4	2	

\*valores aproximados

## Conclusões

O estudo cinético através por EDR permitiu elucidar a cinética de transferência eletrônica dos complexos de oxo-manganês biomimetizadores de centros enzimáticos do fotossistema II. Em baixas velocidades de rotação o complexo 2 apresenta propriedades de uma mistura em equilíbrio do complexo 1 e 2, indicando que o complexo 2 é formado por dímeros do complexo 1. Ambos complexos demonstram boa atividade eletrônica e propriedades promissoras para aplicação em sensores eletroquímicos.

## Agradecimentos

FAPESP (nº proc. 2009/11079-1 e 2010/12524-6)  
CNPQ (nº proc. 481827/2007-2) SJT

<sup>1</sup>Baffert, C.; Chen, H.; Cabtree, R. H.; Brudving, G. W.; Collomb, M. N. *J. of Electroanal. Chem.* **2001**, 506, 99.

<sup>2</sup>Cooper, S. R.; Dismukes, G. C.; Klein, M. P.; Calvin, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 7248.