

## Reação Redox do Aminoácido Tirosina Fotoinduzidas por Complexos de Mn(I)

Rafael Cavalieri Marchi<sup>1</sup> (IC)\*, Inara de Aguiar<sup>1</sup> (PG), Mariana R. Camilo<sup>1</sup> (PG), Kleber T. Oliveira<sup>1</sup> (PQ), Rose M. Carlos<sup>1</sup> (PQ)

<sup>1</sup>Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, CP 676, CEP 13565-905, São Carlos-SP, Brazil.

\*rcmarchi@gmail.com

Palavras Chave: Complexos de Mn(I), Reações de Transferência de Elétrons, Fotossíntese Artificial e Fotoquímica.

### Introdução

Aminoácidos (aa) aromáticos ativos para reações redox tais como triptofano e tirosina desempenham funções essenciais nas reações de transferência de elétrons (TE) no meio biológico atuando como intermediários redox entre metaloproteínas, as quais ocorrem a distâncias de 3,5 a 10 Å. Assim, desenvolver um sistema molecular capaz de simular estas reações tem implicações tanto fundamentais (entender o sistema biológico) como práticas (produção de combustível, transporte e estocagem de energia usando água e luz solar como fontes de energia). A estratégia que temos adotado para investigar estas reações é produzir fotoquimicamente o radical do aminoácido (Y<sup>•</sup>) com um agente redutor nos estados excitados e acompanhar cineticamente a reatividade do radical (Y<sup>•</sup>) produzido por técnicas espectroscópicas seguindo a reação:



### Resultados e Discussão

Neste trabalho estão descritos a síntese, caracterização e propriedades fotoquímicas do complexo *fac*-[Mn(CO)<sub>3</sub>(phen-OPh)(L)]<sup>+</sup> (**1**) onde phen-OPh = 4,7-difenoxi-1,10'-fenantrolina. A escolha do substituinte OPh (fenoxi-) foi feita para avaliar a influência e o efeito das cadeias laterais: éster e amida presentes no aa tirosina nas reações de TE.

O espectro de RMN de <sup>1</sup>H do complexo **1** apresentou os mesmos sinais observados para o ligante (phen-OPh) livre, porém deslocados devido a coordenação (9,2, 8,5, 7,6, 7,4, 7,3, e 7,0 ppm). O espectro de IV mostra os estiramentos vibracionais característicos da carbonila na posição facial (1917, 1934 e 2026 cm<sup>-1</sup>) e o espectro de absorção eletrônica UV-vis apresenta absorções intensas na região do UV (260 e 305 nm) e uma banda larga na região de 350 a 460 nm atribuídas a transições de LLCT(phen,π → phen,π\*) e MLCT (Mn,3d<sub>12g</sub> → phen,π\*), respectivamente. A reação fotoquímica foi acompanhada por RMN de <sup>1</sup>H, IV (Figura 1A) e UV-vis (Figura 1B). Foi observado no UV-vis um decréscimo na banda MLCT/MC e a formação de uma absorção a 520nm, típica de Mn<sup>3+</sup>.

35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

O IV mostrou o desaparecimento das bandas da carbonila. No RMN de <sup>1</sup>H após irradiação de uma solução do complexo em CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> observou-se o alargamento dos sinais indicando a formação da espécie paramagnética {Mn<sup>2+</sup>(CO)<sub>3</sub>(phen-OPh)}<sup>\*</sup>.

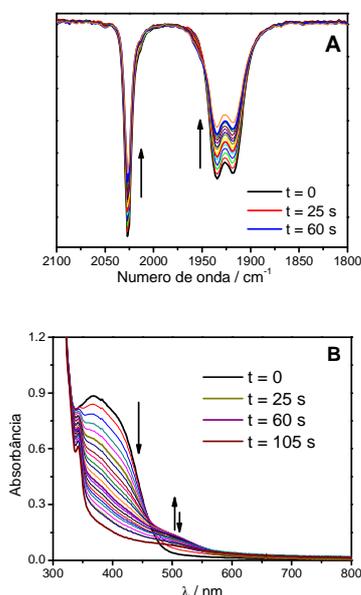


Figura 1. Fotólises em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> do complexo **1** (λ<sub>irradiação</sub> = 350 nm) acompanhadas por (A) IV e (B) UV-vis.

### Conclusões

Estes experimentos mostram que o anel fenólico pode atuar como receptor de elétrons nas reações redox do aa tirosina.

### Agradecimentos



<sup>1</sup>Di Bilio, A.J.; Crane, B.R.; Wehbi, W.A.; Kiser, C.N.; Abu-Omar, M.M.; Carlos, R.M.; Richards, J.H.; Winkler, J.R.; Gray, H. B. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 3181.

<sup>2</sup>Byrdin, M.; Lukacs, A.; Thiagarajan, V.; Eker, A. P. M.; Brettel, K.; Vos, M. H. *J. Phys. Chem. A*, **2010**, 114, 3207.

<sup>3</sup>Stubbe, J.; Nocera, D. G.; Yee, C. S.; Chang, M. C. Y. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 2167.

<sup>4</sup>Reece, S. Y.; Hodgkiss, J. M.; Stubbe, J.; Nocera, D. G. *Philos. Trans. R. Soc. B*, **2006**, 361, 1351.