

Complexos Porfirina-Ciclodextrina: Um Modelo Simplificado do Sistema Antena das Bactéria Fotossintetizantes Púrpuras em Solução.

Suelen Cristina Tracastro de Souza (IC), Talita Goes Gelati (IC) e Gianluca Camillo Azzellini* (PQ).
gcazzell@iq.usp.br

Instituto de Química – USP. Av. Prof. Lineu Prestes 748. São Paulo, SP. CEP: 05508-900.

Palavras Chave: *Sistemas Antena Artificiais, Efeito Template, Ciclodextrinas Aniônicas*

Introdução

A coleta de luz na fotossíntese é realizada por sistemas especializados conhecidos como “sistemas antena”. As bactérias fotossintetizantes púrpuras, como por exemplo, a *Rhodospseudomonas acidophila*, possuem sistemas antena peculiares, que consistem em dois arranjos circulares concêntricos de bacterioclorofilas *a*, as quais estão ligadas não-covalentemente às apoproteínas¹. Tentativas de reproduzir arranjos circulares de porfirinas, mimetizando assim a disposição encontrada nestes sistemas antena têm sido realizados, porém a custo de procedimentos sintéticos tediosos e complicados². Neste trabalho foi investigada a formação de arranjos supramoleculares entre porfirinas catiônicas e uma β -ciclodextrina aniônica, que pode levar a um arranjo circular de porfirinas na superfície da ciclodextrina.

Resultados e Discussão

Foi investigada a interação entre a porfirina catiônica tetrakis-(1-metilpiridínio)porfirina (TMPyP) e o seu complexo de Zn(II) (ZnTMPyP) com a β -ciclodextrina-sulfato (β -CD-Sulf). Tanto para a TMPyP como para a ZnTMPyP, é observada uma diminuição significativa na intensidade dos espectros de absorção, sem alteração na posição do máximo da banda Soret, na presença de excessos molares de β -CD-Sulf de 0,2-0,3 vezes. Ocorre também uma diminuição na intensidade de emissão de fluorescência, sendo observado um aumento na resolução das transições Q_{0-0} e Q_{0-1} , particularmente para a TMPyP. O aumento da concentração de β -CD-Sulf origina inicialmente deslocamentos hipsocrômicos na posição dos máximos de absorção, seguida posteriormente por deslocamentos batocrômicos. As intensidades de absorção aumentam gradativamente, à medida que aumenta a concentração da β -CD-Sulf, porém a absorção inicial não é regenerada mesmo para excessos molares da ciclodextrina da ordem de 50 vezes. Os espectros de emissão também são afetados sendo observados deslocamentos dos máximos de emissão e um aumento da intensidade de emissão que ultrapassa a intensidade inicial em até três vezes.

Estes resultados podem ser racionalizados em função da estrutura da β -CD-Sulf, que pode ser considerada um polieletrólito cíclico, onde são possíveis múltiplas interações do tipo eletrostático com as porfirinas catiônicas e adicionalmente possui uma cavidade hidrofóbica viabilizando a inclusão dos cromóforos em seu interior. As alterações espectroscópicas em baixas concentrações de β -CD-Sulf, são indicativas da interação externa de um grande número de moléculas de TMPyP e ZnTMPyP (seis a nove moléculas de porfirina para cada molécula de ciclodextrina) com os grupos aniônicos superficiais da ciclodextrina. O aumento da concentração da ciclodextrina no meio origina uma interação na qual a porfirina encontra-se parcialmente inserida na cavidade da ciclodextrina.

Conclusões

O fato da β -CD-Sulf apresentar grupos aniônicos tanto na face primária como secundária, e também devido à disposição equatorial e axial destes grupos em cada unidade de glicose da ciclodextrina, permite um grande número de interações de natureza predominantemente eletrostática com os grupos piridínio da TMPyP e ZnTMPyP, em baixas concentrações de ciclodextrina. Como a ciclodextrina apresenta uma estrutura cônica, o estabelecimento de interações *superficiais*, implica em uma disposição circular das porfirinas, tanto na face primária como na secundária. Os resultados obtidos neste trabalho são indicativos da formação de duas camadas circulares de porfirinas orientadas nas faces da ciclodextrina, sendo a ciclodextrina um “molde” (template) para esta organização, sem o estabelecimento de ligações covalentes entre as unidades de porfirina.

Agradecimentos

Fapesp e CNPq-PIBIC

¹ McDermott, G.; Prince, S. M.; Freer, A. A.; Hawthornthwaite-Lawless, A. M.; Papiz, M. Z.; Cogdell, R. J. e Isaacs, N. W. *Nature* **1995**, 374, 517.

² Mongin, O.; Schuwey, A.; Vallot, M.-A. e Gossauer, A. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 8347.