

# Termo-solvatocromismo em misturas binárias de tetrametiluréia e água: Relevância para gelificação de soluções de lisozima.

Clarissa T. Martins<sup>1\*</sup> (PG), Marcelo A. da Silva<sup>1</sup> (PG), Elizabeth P. G. Arêas<sup>1</sup> (PQ), Omar A. El Seoud<sup>1</sup> (PQ)

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, C. P. 26077, 05513-970, São Paulo, S.P., Brazil.

[claris@iq.usp.br](mailto:claris@iq.usp.br)

Palavras Chave: termo-solvatocromismo, tetrametiluréia, lisozima, gelificação.

## Introdução

O solvatocromismo descreve o efeito do meio sobre o espectro de absorção ou emissão de sondas. Com base nos dados de  $\lambda_{\text{máx}}$  (comprimento de onda máximo da banda de transferência de carga intramolecular da sonda), pode-se calcular a escala empírica de polaridade,  $E_T$ :<sup>1</sup>

$$E_T \text{ (kcal/mol)} = 28591,5/\lambda_{\text{máx}} \text{ (nm)}$$

$E_T$  é a diferença de energia de solvatação entre os estados fundamental e excitado da sonda.

As sondas RB e MC (Figura 1) foram utilizadas como modelos para entender a gelificação de lisozima em misturas de tetrametiluréia (TMU) e água (W). O fenômeno de gelificação é sensível à variação de temperatura, portanto realizou-se termo-solvatocromismo entre 10 e 60°C.

## Resultados e Discussão

As seguintes sondas foram utilizadas no estudo:

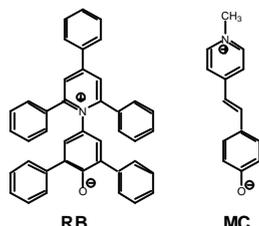
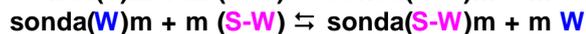
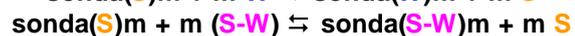
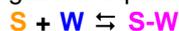


Figura 1. Estrutura de RB e MC.

O modelo de solvatação utilizado leva em consideração os seguintes equilíbrios:<sup>2</sup>



Onde S, S-W e (m) representam o solvente, o “complexo” (via ligação de H) entre os dois solventes, o número de moléculas cuja troca *na camada de solvatação* que afeta o valor de  $E_T$ .

As constantes de equilíbrio destas equações podem ser escritas em termos dos “fatores de fracionamento”, onde  $\chi$  é fração molar:

$$j_{W/S} = \frac{x_W^{\text{Sonda}} / x_S^{\text{Sonda}}}{(x_W^{\text{Bk; efetiva}} / x_S^{\text{Bk; efetiva}})^m}$$

30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

$$j_{S-W/S} = \frac{x_{S-W}^{\text{Sonda}} / x_S^{\text{Sonda}}}{(x_{S-W}^{\text{Bk; efetiva}} / x_S^{\text{Bk; efetiva}})^m}$$

$$j_{S-W/W} = \frac{x_{Solv-W}^{\text{Sonda}} / x_W^{\text{Sonda}}}{(x_{S-W}^{\text{Bk; efetiva}} / x_W^{\text{Bk; efetiva}})^m}$$

Os valores de  $\phi$  mostraram que W é pouco eficiente em deslocar o TMU da camada de solvatação das sondas; o agregado (TMU-W) é mais eficiente na solvatação da sonda que os dois precursores. Ou seja, ambas as sondas são preferencialmente solvatadas por TMU ou TMU-W. Sendo as sondas modelos para a proteína, espera-se que a última seja também preferencialmente solvatada pelos mesmos componentes da mistura.

## Conclusões

Os resultados de solvatocromismo podem ser usados para explicar a gelificação da lisozima. Numa mistura TMU-W, a proteína é preferencialmente solvatada pelos componentes menos polares da mistura. Isso leva à: Sua exposição a um meio progressivamente mais hidrofóbico; Mudança da sua estrutura  $\alpha$ -hélices para outras, de conformação aleatória desorganizada e folha-beta, seguida por entrelaçamento das cadeias e formação de gel “físico”. A concentração máxima da espécie TMU-W ocorre numa faixa crítica de composição da mistura ( $\chi_w$  ca. 0,8), a mesma onde o fenômeno de gelificação ocorre. Aumento da temperatura leva a gelificação em  $\chi_w < 0,8$ , devido ao conhecido aumento das interações hidrofóbicas (sonda-TMU ou proteína-TMU) em função do aumento de T.

## Agradecimentos

Agradecemos a FAPESP pela bolsa de doutorado de C. T. Martins, o CNPQ pela bolsa de doutorado de M. A. da Silva e bolsa de produtividade de O. A. El Seoud.

<sup>1</sup> Reichardt, C. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, (3rd edn), VCH: Weinheim, 2003.

<sup>2</sup> Martins, C. T., Lima, M. S. e El Seoud O. A. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 9068.