

Propriedades Fotofísicas da Feofitina e da Clorofila a .

Adriana Lima (IC)¹, Noboru Hioka (PQ)², Antônio Eduardo da Hora Machado (PQ)³, Leonardo Marmo Moreira (PQ)¹, Maira R. R. Magini (PQ)¹, Lucia Codognoto (PQ)¹, Hueder P. M. de Oliveria (PQ)^{1*}

¹Universidade do Vale do Paraíba / Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Av. Shishima Hifumi, 2911, Urbanova, CEP: 12244-000, São José dos Campos – SP, Brasil, [*hueder@univap.br](mailto:hueder@univap.br)

²Departamento de Química / Universidade Estadual de Maringá

³Instituto de Química / Universidade Federal de Uberlândia

Palavras Chave: clorofila a, feofitina, espectroscopia, espalhamento de luz ressonante

Introdução

Clorofila a é um pigmento importante que apresenta papel fundamental em fotossíntese e executa dois importantes papéis em diferentes membranas ligadas a complexos enzimáticos.¹ Entretanto, clorinas, como a clorofila a, também possuem uma longa cadeia apolar gerando um pronunciado efeito hidrofóbico na sua estrutura, responsável pela alta tendência a auto-agregação destes compostos em solventes polares como a água. A formação de agregados tem sido observada em vários sistemas para clorofilas, clorinas e várias porfirinas sintéticas. O fenômeno de agregação de porfirinas e metaloporfirinas representa um papel significativo nas propriedades fotofísicas das mesmas em solução aquosa.² Atualmente, a agregação de algumas porfirinas usadas como drogas como benzoporfirinas está associada a um inadequado entregador biológico em uso clínico.³ Particularmente, feofitina apresenta alta tendência a auto agregação quando comparada à clorofila devido a ausência de um centro catiônico e por isso sua alta hidrofobicidade. Clorofila e feofitina possuem alta absorção na janela terapêutica em Terapia Fotodinâmica (TFD), o que torna seu uso interessante.

Resultados e Discussão

Diferentes proporções de água/etanol contendo clorofila ou feofitina (50 µL de solução estoque $5.89 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹ de clorofila e $3.95 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹ de feofitina) foram usadas. As medidas foram 25 °C. Os solventes utilizados possuem grau espectroscópico e a água utilizada foi Milli-Q. Clorofila e feofitina foram fornecidas pelo Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá. Os espectros foram coletados em espectrofluorímetro Jobin-Yvon Spex FluoroMax-2. Para clorofila e feofitina, os dados espectroscópicos indicaram uma grande dependência com a proporção de água na mistura de solventes. Em etanol, há uma grande intensidade do sinal excitação devido aos pigmentos estarem na forma monomérica. A maior presença de água diminui significativamente a intensidade devido ao processo de auto agregação. Há também uma variação na constante dielétrica da mistura de solvente e isto

provoca mudanças na polaridade do meio que induz a um maior contato entre os monômeros de clorofila a. Clorofila a é um composto que possui um caráter apolar significativo e, um aumento na polaridade do meio favorece a ocorrência de interações fracas como de as de van der Waals entre os monômeros. De acordo com Agostiano¹, é possível que a agregação apolar seja promovida por interações hidrofóbicas. A intensidade de fluorescência apresenta um decréscimo gradual que começa quando a mistura possui 40% de água (**Figura 1**). Em 50%, a intensidade decresce acentuadamente e, em 60% a emissão de fluorescência praticamente desaparece devido ao processo de agregação. Além disso, é possível detectar um deslocamento para o vermelho principalmente entre 20 e 40% de água o que pode estar associado ao aumento da constante dielétrica do meio. Isto está de acordo com a alta concentração de álcool no sistema que dificulta o processo de agregação.

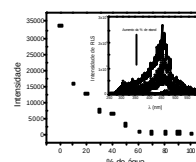


Figura 1 Intensidade de emissão em função da % de água para a clorofila. Insert: Intensidade de RLS em função da % de etanol.

Conclusões

Ambos os pigmentos apresentam propriedades similares e adequadas para aplicação em TFD, dependendo das razões entre os solventes do meio. Devido à alta hidrofobicidade dos pigmentos, a auto agregação ocorre em meios com alta constante dielétrica e alta concentração de água, sendo mais intensa e originando alta supressão de fluorescência o que corrobora com dados de espalhamento de luz ressonante (RLS).

Agradecimentos

Agradecemos ao suporte financeiro da FAPESP (Auxílio à pesquisa nº 06/56701-3), FAPEMIG (EDT-515/05 e CEX-652/05), CNPq (Universal). A. Lima,

Antonio E. H. Machado e N. Hioka agradecem ao CNPq pelas bolsas concedidas.

¹ A. Agostiano, P. Cosma, M. Trotta, L. Monsú-Scolaro, N. Micali, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 12820-12829.

² R.F. Pasternack, K.F. Schaefer, P. Hambright, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 2062-2065.

³ N. Hioka, R.K. Chowdhary, N. Chansarkar, D. Delmarre, E. Sternberg, D. Dolphin, *Can. J. Chem.* 80 (2002) 1321-1326.