

Modelagem Molecular do Complexo de Inclusão de β -Ciclodextrina com Porfirina Tetrassubstituída por grupos Ferrocenos

Cristiane da Cunha Nascimento¹ (IC), George Ricardo Santana Andrade¹ (IC), Thiago dos Santos Rezende¹ (IC), Nivan Bezerra da Costa Júnior¹ (PQ), Iara de Fátima Gimenez^{1*} (PQ).

QUIBIOM, Grupo de Química Biológica e Materiais, Departamento de Química, DQI, Universidade Federal de Sergipe, CEP 49100-000, São Cristóvão - SE, Brasil. *Email: gimenez@ufs.br

Palavras Chave: Porfirina-Ferroceno, Ciclodextrina, Complexo de Inclusão, Modelagem.

Introdução

As porfirinas são macrociclos naturais que apresentam um importante papel catalítico em diversos processos biológicos, como a fotossíntese e a respiração¹. As Ciclodextrinas (CD's), oligossacarídeos cíclicos, apresentam a habilidade de formar complexos de inclusão com diversas moléculas, como as porfirinas. A associação entre fragmentos metalocênicos e macrociclos, total ou parcialmente conjugados, pode levar a materiais com propriedades interessantes e, neste contexto, os conjugados porfirina-ferroceno (PF) podem funcionar como sistemas fotossintéticos artificiais. No caso das porfirinas derivadas de ferroceno, a formação de complexos de inclusão 2:1 CD:porfirina propiciam um aumento na solubilidade aquosa, podendo deixar dois grupos ferroceno não-encapsulados.

A proposta do presente trabalho é estudar a formação de complexos de inclusão entre porfirinas tetrassubstituídas com radicais ferrocenos (PFe) e CD's através do método semi-empírico PM6 por meio da modelagem molecular, através do programa MOPAC2007.

Resultados e Discussão

Foram otimizadas as estruturas de complexos de inclusão β -CD:PFe, nas estequiometrias 1CD:1PFe (1:1) e 2 CD:1PFe (2:2) (Figura 01), em fase gasosa e no Cosmo (método que simula um meio contínuo com constante dielétrica igual à da água: 78,4). Após isto, utilizando-se o método semi-empírico PM6, obtiveram-se valores de entalpia de formação para o complexo 1:1 de -1248,15 Kcal/mol no vácuo e -1252,27 Kcal/mol no Cosmo.

Para o complexo 2:1, o método apresentou um valor para a entalpia de formação de -2810,35 Kcal/mol para o vácuo e -2958,79 Kcal/mol para o cosmo. Outros cálculos foram realizados para avaliar o efeito do meio sobre a formação dos complexos. Entre eles, calculou-se a chamada energia de deformação, diferença entre a energia das espécies em suas respectivas geometrias de equilíbrio, quando isoladas e no complexo.

Observou-se que para todas as unidades β -CD's (em ambas estequiometrias), há uma menor demanda energética para deformação no Cosmo ao invés do vácuo. Com relação às entalpias da reação de formação dos complexos a partir das espécies livres, tanto no Cosmo quanto no vácuo há uma tendência a processos endotérmicos. O cálculo das distâncias entre os centróides (coordenadas médias) das espécies hospedeira e convidada, que propicia uma análise do grau de penetração do convidado mostrou uma acomodação mais íntima para o sistema 1:1 no meio contínuo, sendo que para o sistema 2:1 isto se deu no vácuo.

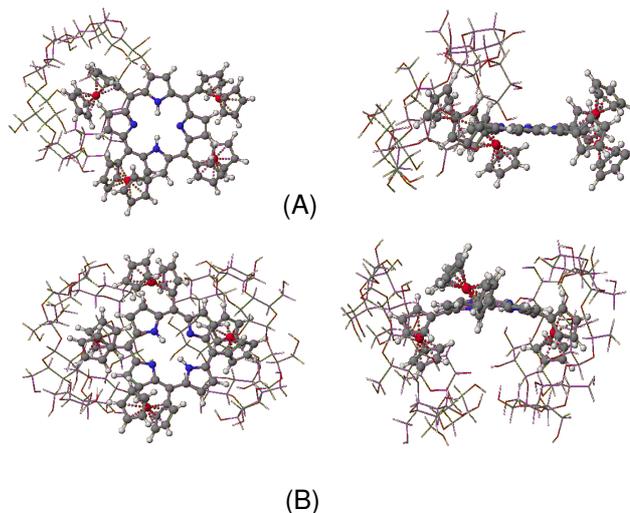


Figura 01: Representação do complexo nas proporções 1:1 (A) e 2:1 (B) (β -CD:PFe).

Conclusões

A partir dos dados obtidos nos cálculos teóricos foi possível validar a possibilidade de formação do complexo de inclusão da porfirina-ferroceno com a β -CD tanto de 1:1 quanto de 2:1.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq e Fapitec-SE pelo apoio financeiro. GRSA agradece ao Pibic/ CNPq.

¹ Ribeiro, E. S. *Tese de Doutorado, Instituto de Química – UNICAMP, 2003*, Campinas.

² Michelis, J.; Fiammengo, R.; Timmerman, J.; Huskens, J. e Reinhoudt, D. N. *J. of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, **2001**, 41, 163-172.