

Estudos espectroscópicos e eletroanalíticos da porfirina meso tetrakis(N-metil-4-piridil) (TMPyP) em meio micelar

Joyce Laura da Silva Gonçalves (PG)^{1*}, Zeli Maria Krause Padilha (PG)¹, Koiti Araki (PQ)², Luis Fernando Cótica (PQ)¹, Jarem Raul Garcia (PQ)³, Tania T. Tominaga (PQ)¹.

¹ Universidade Estadual do Centro Oeste Guarapuava-PR (joy.goncalves@hotmail.com), ² Universidade de São Paulo São Paulo-SP, ³ Universidade Estadual de Ponta Grossa- Ponta Grossa-PR.

Palavras Chave: porfirina, absorção ótica, micelas.

Introdução

As porfirinas, compostos contendo quatro anéis pirrólicos unidos por pontes de carbono, têm despertado atenção especial na Química e na Biologia devido às suas características fotossensíveis. Sua principal aplicação é na medicina, pois exibem alta afinidade pelos tecidos tumorais, atividade fotodinâmica, alta fotoestabilidade, intensa absorção espectral em regiões onde os tecidos biológicos são relativamente transparentes (600nm)¹, o que favorece sua utilização na terapia foto dinâmica.

Este tipo de terapia, consiste na administração de um composto fotossensível que acumula seletivamente nas células anormais e é ativado na presença de luz de comprimento de onda adequado, gerando oxigênio singlete levando a apoptose do tumor. Os agentes fotossensibilizadores são introduzidos através da corrente sanguínea em concentrações relativamente altas e podem provocar efeitos colaterais². Além disso, a presença de tecidos no sangue, tais como membrana, podem interagir com a porfirina, modificando suas propriedades.

Para realizar uma avaliação preliminar da potencialidade de porfirina como agente fotossensibilizador em TFD, e, considerando a facilidade que as porfirinas exibem de se auto-agregarem, no presente trabalho, investigou-se especificamente a influência do pH, força iônica e presença de micelas nas propriedades eletrônicas da porfirinas catiônicas meso-tetrakis (N-metil-4-piridil) base livre (TMPyP). Como sistema biofísico utilizou-se micelas de surfactantes brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), dodecil sulfato de sódio (SDS) e polyoxietileno Lauril Éter (BRIJ 78). Os estudos foram realizados através de técnica de absorção ótica e voltametria cíclica.

Resultados e Discussão

Para a análise do comportamento da TMPyP foram realizadas titulações da porfirina em vários meios, na ausência e em presença de micelas. Alterou-se a força iônica das soluções, porém não foram observadas mudanças significativas. Em meio de acetato fosfato de sódio 20m mol.L⁻¹, a porfirina base livre apresenta duas transições na faixa de pH entre 0 e 14. A primeira é devido a transição da forma diprotonada para a

base livre e a segunda para a forma desprotonada. O pK da primeira transição observada foi abaixo de 1,0 e a segunda acima de 12,5. A energia do GAP óptico para a espécie livre foi de 2.70 ,para a protonada foi de 2.60 e para desprotonada de 2.50 eV. Nos experimentos realizados na presença de CTAB e Brij 78, não houve mudanças significativas. Entretanto, na presença de surfactante aniônico, verificou-se interação porfirina- micelas com SDS.

Através da técnica de voltametria cíclica utilizando-se eletrodo de trabalho de Au, de referência de Ag/AgCl e contra eletrodo de Pt, confirmou-se os pKs de transição. Também foi possível obter através de medidas de potencial de oxidação e de redução as energias dos orbitais HOMO/ LUMO e o GAP da porfirina no equilíbrio em vários pHs na presença e ausência dos surfactantes investigados. Com os valores do GAP foi possível verificar a quantidade de elétrons retirados e adicionados a porfirina TMPyP e comparar o GAP óptico com o eletroquímico. Nos experimentos realizados na presença do surfactante CTAB e no surfactante Brij 78, houve mudanças significativas nas energias do GAP (0,60; 1,29 e 1,1 em pH 0,5; 7,0 e 13,0; respectivamente). Entretanto, na presença do surfactante SDS, verificou-se que a energia do GAP não sofreu alteração. Indicando uma interação efetiva com micela de SDS.

Conclusões

Os resultados obtidos por absorção óptica e eletroquímica mostraram que a porfirina TMPyP apresenta pelo menos três espécies em equilíbrio. A interação entre porfirina-micela se dá por fatores eletrostáticos. Além de confirmar os dados obtidos por absorção ótica, a voltametria cíclica mostrou que os potenciais são afetados pelo pH do meio.

Agradecimentos

Ao PPGQ-UNICENTRO, ao GFA, ao professor Jarem Raul Garcia e Capes.

¹ Gandini, S C M et al. Spectroscopic study of a water soluble iron (III) meso-tetrakis(4-N-methylpyridiumyl) porphyrin in aqueous solution: effects of pH and salt. Journal of Inorganic Biochemistry p. 127-137.

² Ribeiro, J. N.; Jorge, R. A. Determinação do mecanismo de destruição de células mediado por meso-tetramesitylporfirina, octaetilporfirina, octaetilporfirina de vanadil e luz visível. Eclética Química, 2005, vol.30, n. 1.