

Oxocarboporfirinas Derivadas de Metaloporfirinas e do Ácido Esquárico: um estudo espectroscópico

Vanessa End de Oliveira (PG)*, Felipe P. dos Reis (IC), Giselle C. Pereira (IC), Renata Diniz (PQ) e Luiz Fernando Cappa de Oliveira (PQ)

*vanessaenddeoliveira@yahoo.com.br

Universidade Federal de Juiz de Fora - UFJF, Departamento de Química, Juiz de Fora - MG – CEP: 36036-900.

Palavras Chave: Porfirimina, Oxocarbonos, Espectroscopia, oxocarboporfirinas.

Introdução

Porfirinas são cromóforos fotossintéticos naturais com perfis eletrônicos característicos: bandas definidas na região do visível e excepcionais propriedades ópticas¹⁻³. A meso-tetrakis-(hidroxifenil)porfirimina (H₂TKP) é uma importante porfirimina amplamente empregada como fotossensibilizador (FTS) em terapia fotodinâmica¹. Possuem estrutura plana e altamente simétrica semelhante à dos oxocarbonos⁴.

A utilização de oxocarbonos como ligantes axiais em metaloporfirinas objetiva aprimorar as propriedades específicas dos compostos em questão via sinergismo. O oxocarbono utilizado para este fim é o ácido esquárico H₂C₄O₄ - SQ, versátil ligante para química de coordenação⁴.

Neste trabalho, objetiva-se obter informações espectroscópicas para fins de aplicação como FTS de adutos oxocarboporfirínicos com metais da primeira série de transição¹. As investigações de interação biológica com a uracila, testes fotodinâmicos com o microcrustáceo *Artemia Salina*³ e de fotobranqueamento³ com LEDs.

Resultados e Discussão

A porfirimina utilizada neste trabalho é a H₂TKP e o oxocarbono SQ, os adutos oxocarboporfirínicos podem ser esquematizados conforme Figura 1. As sínteses das oxocarboporfirinas de Ni²⁺ e Zn²⁺ foram desenvolvidas seguindo modificações de método da literatura^{1,3}.

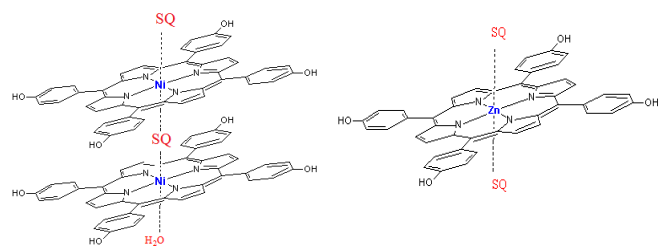


Figura 1. Representação das oxocarboporfirinas de níquel (NiTKPSQ) e zinco (ZnTKPSQ).

Os testes de fotobranqueamento foram realizados em triplicata a cada 5 minutos através de espectroscopia eletrônica UV-vis (total 70 minutos) com um sistema de 6 LEDs vermelhos (emissão em 630-650 nm). Observou-se que houve alteração apenas para o aduto NiTKPSQ na banda Soret (416 e 433 nm, NiTKPSQ e ZnTKPSQ, respectivamente) ao longo do tempo, Figura 2.

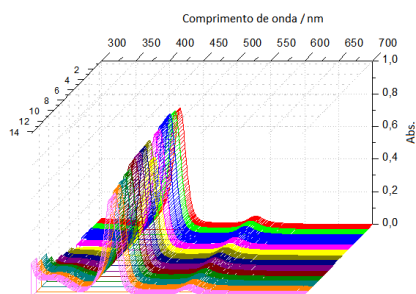


Figura 2. Espectro UV-vis em etanol do aduto NiTKPSQ (2,4.10⁻⁶ mol/L).

A degradação do FTS por radiação é um grande problema para aplicação em terapia fotodinâmica, assim o derivado com zinco apresentou resultados mais promissores para este fim (maior estabilidade fotodinâmica).

Os testes de interação biológica foram realizados com a base nitrogenada uracila e citosina, o monitoramento foi realizado a cada 5 minutos através de espectroscopia eletrônica UV-vis (total 190 minutos, realizadas e triplicata). Os resultados foram semelhantes para ambas as porfirinas, o experimento com a uracila está apresentado na Figura 3. Observou-se diminuição na banda Soret ao longo do tempo para ambos compostos (416 e 433 nm, NiTKPSQ e ZnTKPSQ, respectivamente). A formação de uma banda secundária pouca intensa próximas a 450 nm sugere alteração no plano porfirínico, porém, com manutenção da banda Soret presente nos espectros eletrônicos, sugerindo formação de um intermediário.

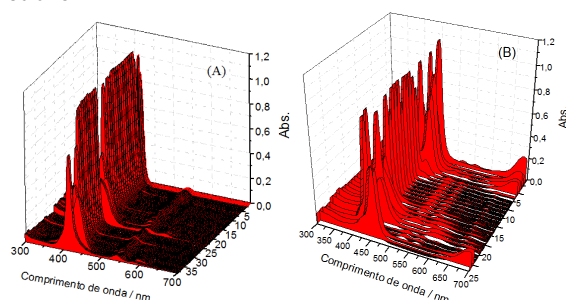


Figura 3. Espectro UV-vis em etanol do aduto (a) NiTKPSQ (2,4.10⁻⁶ mol/L) e (b) ZnTKPSQ (4,5.10⁻⁶ mol/L).

Estes resultados sugerem que há uma interação efetiva das bases com a estrutura do aduto envolvendo, sugestivamente, os grupos hidroxila da porfirimina e/ou átomos de oxigênio do SQ, justificando a torção no plano porfirínico. Percebe-se ainda, significativas alterações nas bandas Q para o aduto ZNTPKSQ; estas modificações embasam a hipótese de interação equatorial base nitrogenada/porfirimina.

A porfirimina ZnTKPSQ apresenta interessantes absorções acima de 600 nm, região de grande interesse para os FTS. Por essa razão foram realizados testes de toxicidade em *Artemia Salina*³, os resultados se mostraram promissores com taxa de mortalidade de 6/10 (ZnTKPSQ) e de 10/10 (NiTKPSQ) microorganismos vivos, testes realizados em quadruplicata de acordo com protocolos da literatura³. Os testes também foram realizados na presença do LED vermelho e o índice de mortalidade foi de 100 % para ambas as porfirinas.

Conclusões

Os testes fotodinâmicos sugerem o aduto ZnTKPSQ como interessante substância para testes mais específicos de FS. Os testes preliminares foram satisfatórios somente para o derivado de zinco; o derivado de níquel, além de ser fotodegradado, ainda apresentou elevada toxicidade frente a *Artemia Salina*.

Agradecimentos

CNPq, CAPES e Fapemig.

¹ de Oliveira, V.E.; Diniz, R.; Yoshida, M.I.; de Oliveira, L.F.C., Anais da Sociedade Brasileira de Química, 2010.

² Kalyanasundaram, K., Grätzel, M., Coord. Chem. Rev., 77, 1998, 347. Kalyanasundaram, K.; Inorg. Chem. 23, 1984, 2453.

³ Peloi, L.S.; Soares, R.R.S.; Biondo, C.E.G.; Souza, V. R.; Hioka, N.; Kimura, E., J. Biosci, 33, 2008, 231.

⁴ de Oliveira L.F.C., Santos P.S., J. Mol. Struct. 245, 1991, 215.