

CuTPyP{Ru(bipy)₂Cl}₄: estudos espectroscópicos utilizando absorção ótica, DCM e RPE em ausência e presença de micelas.

Joyce Laura da Silva Gonçalves (PG)^{1*}, Hidetaki Imasato (PQ)², Antonio José da Costa Filho (PQ)², Koiti Araki (PQ)³, Tania Toyomi Tominaga (PQ)^{1,2}

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

Paulo São Carlos-SP, ³ Universidade de São Paulo São Paulo-SP.

Palavras Chave: porfirina, técnicas espectroscópicas, micelas

Introdução

Estudos mostram que as metaloporfirinas paramagnéticas têm apresentado resultados promissores como agentes de contraste em imagens por ressonância magnética nuclear^{1,2}. Em meio aquoso, estes compostos podem formar agregados que minimizam sua eficiência para fins terapêuticos. Estas drogas são introduzidas através da corrente sanguínea em concentrações relativamente altas e podem provocar efeitos colaterais. Portanto, o estudo das propriedades espectroscópicas de porfirina na presença de sistemas biofísicos modelo pode subsidiar uma maior compreensão da interação das porfirinas com tecidos existentes no sangue.

Com o intuito de realizar uma avaliação preliminar da potencialidade da porfirina catiônica porfirina tetra piridil (2-bipiridinil-2-cloro-1-rutênio) complexada com Cu²⁺, CuTPyP{Ru(bipy)₂Cl}₄, como agente de contraste no presente trabalho, investigou-se a influência do pH, força iônica e presença de membranas nas propriedades destas porfirinas. Devido ao comportamento complexo das membranas, utilizou-se os modelos mais simplificados: surfactantes iônicos brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), dodecil sulfato de sódio (SDS) e o surfactante não iônico éter estearílico de polioxietileno 20 (Brij 78) na forma micelar. Para estes estudos utilizou-se as técnicas de Absorção Ótica, Dicroísmo Circular Magnético (DCM) e Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).

Resultados e Discussão

Os resultados de absorção ótica mostraram que a CuTPyP{Ru(bipy)₂Cl}₄ exibe a banda de Soret centrada em 409nm e duas bandas Q de menor intensidade centradas em 549 e 593nm. A força iônica influencia significativamente o comportamento espectroscópico desta porfirina em concentração salina acima de 5,9x10⁻¹mol.L⁻¹. A presença de três espécies distintas em solução foram observadas quando se varia o pH de 0,5 a 13,5. Os valores de pH em que essas transições ocorrem foram pK₁=3,5±0,5 e pK₂= 10,6±0,6, atribuiu-se as transições da forma diprotonada, para a forma monoprotionada e posteriormente para a desprotonada para a bipyridina localizada no anel periférico. Nos espectros de DCM foi observado um pico de grande intensidade centrado em 400 nm

devido a derivada da banda de Soret e outros dois sinais de menor centrados em 542nm e 588nm referentes a banda Q.

Na presença de surfactantes foi observado que devido a fatores eletrostáticos não há uma interação efetiva dessa porfirina com as micelas de CTAB e Brij 78. Observou-se um decréscimo na banda de Soret com o aumento da concentração de SDS no meio até que o mesmo atinja uma concentração igual a 5,1x10⁻⁴. Posteriormente a esta faixa de concentração inicia-se um deslocamento batocrômico na banda de Soret desta porfirina, bem como o aumento na intensidade de absorção. Os resultados obtidos através de DCM e RPE corroboram com os obtidos pela ótica. As nove linhas da estrutura super-hiperfina correspondente ao acoplamento do Cu²⁺ com os quatro nitrogênios do macrociclo porfirínico foram observadas apenas na presença de micelas de SDS. Os espectros de RPE a 77k apresentaram simetria axial com valores de g_{||} ≈ 2.345 e g_⊥ ≈ 2.026 na presença e ausência de surfactantes. Devido a alta concentração de porfirina empregada (1x10⁻⁵mol.L⁻¹ e 1x10⁻³mol.L⁻¹ para DCM e RPE, respectivamente), não foi possível observar a interação entre a porfirina e o ambiente pré-micelar, sendo que apenas a forma livre da porfirina CuTPyP{Ru(bipy)₂Cl}₄ e a forma solubilizada em micelas de SDS foram observadas por estas técnicas.

Conclusões

Os resultados experimentais indicam que três espécies distintas da CuTPyP{Ru(bipy)₂Cl}₄ em função do pH investigado estão presentes em solução. Na presença de SDS há um interação efetiva entre a porfirina e o tensoativo na forma pré e micelar, fato este que não acontece na presença de micelas catiônicas de CTAB e Brij 78. Portanto, há fatores eletrostáticos são fundamentais no processo de interação das porfirinas.

Agradecimentos

À UNICENTRO, à CAPES, à Fundação Araucária, ao Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia da USP, ao Laboratório de Fotossensibilizadores do IQSC e ao grupo de Biofísica Molecular do IFSC.

¹Yushmanov, V. E.; Imasato, H.; Tominaga, T. T.; Tabak, M. J. Inorganic Biochem. **1996**, 61, 233.

²Klein, A. T. J.; Rösch, F.; Coenen, H. H.; Qaim, S. M. Applied Radiation and Isotopes, **2005**, 62, 711.