

Caracterização da estabilidade química de psoralenos ligados ao DNA pelas técnicas de fotoabsorção e fotoemissão

Roberto B. de Castilho (PQ)¹, Walter R. Brito* (PQ)², Maria Luiza M. Rocco (PQ)³, Cláudia A. S. Lage (PQ)⁴

*gor_10800@yahoo.com

¹ Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas (ICE), Universidade Federal do Amazonas (UFAM)

² Departamento de Química, Universidade do Estado do Amazonas (UEA)

³ Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)

⁴ Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho (IBCCF), Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)

Palavras Chave: Psoraleno, Fotoquímica, DNA, Fotoabsorção.

Introdução

Os compostos cumarínicos são conhecidos por aumentarem a sensibilidade biológica à luz UV, podendo, desta forma, desencadear o surgimento de queimaduras. Esta fotossensibilidade é explorada no tratamento de doenças de pele (vitiligo e psoríase) e cânceres cutâneos com o emprego de uma classe de compostos conhecidos como psoralenos ou cumarinas psoralênicas. Tais compostos, ao absorverem luz UV na região de 320-400 nm (região comumente conhecida como UVA), se ligam covalentemente ao DNA das células, perturbando a integridade do processo replicativo celular – este método é conhecido como PUVA: psoraleno mais UVA^{1,2}. A fotofísica do processo de excitação dos psoralenos ainda não foi bem descrita, tampouco a fotoquímica, no que tange à definição dos *loci* implicados na ação biológica e a estabilidade das ligações³. Pretende-se, neste estudo, caracterizar a estabilidade química dos psoralenos, comumente usados no tratamento de doenças de pele (8-MOP e 5-MOP), através das técnicas de fotoabsorção e fotoemissão, utilizando a luz síncrotron como fonte de excitação eletrônica no ultravioleta de vácuo.

Resultados e Discussão

As amostras de psoralenos 8-MOP e 5-MOP, tanto em estado puro como ligados ao DNA, foram depositadas sobre substrato de silício mediante o método spin coating. O processo de ligação foi realizado empregando uma fonte de luz UV de 365 nm com potência de 500 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$.

Os espectros de fotoemissão a) e b), Fig. 1(I), não apresentam mudanças nas posições dos picos, o que indica que o ambiente químico permanece invariável nestas amostras. O espectro referente à amostra (c) revela um significativo aumento de intensidade. Isto é ratificado também pelo deslocamento de cerca de 2eV no pico fotoeletrônico mais intenso do espectro c) com respeito aos espectros a) e b).

Espectros de fotoabsorção, figura 1(II), foram adquiridos mediante o método de rendimento total de elétrons.

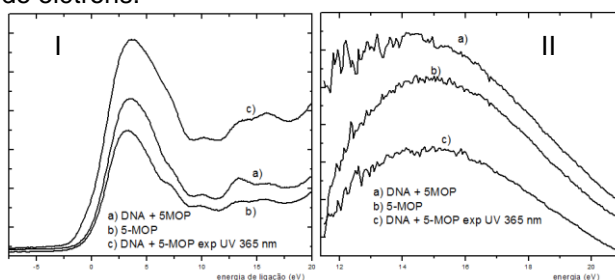


Figura 1. Espectros de fotoemissão (I) e fotoabsorção (II).

É possível observar uma diminuição progressiva nas intensidades dos espectros das amostras, isto relacionado com o processo de ligação entre o DNA e o psoraleno 5-MOP pelo efeito da radiação UV 365nm. Estudos da mesma natureza envolvendo o psoraleno 8-MOP mostraram resultados similares respeito do caráter da ligação entre o psoraleno e o DNA.

Conclusões

O estudo mostra que a ligação com o DNA aumenta a fotoestabilidade dos psoralenos - o que se acredita estar relacionado à formação de anéis de ciclobutano - o que foi observado em nossos espectros. Trabalhos posteriores envolvendo desorção iônica ajudarão a determinar quais são os grupos químicos mais estáveis frente à interação com a radiação.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, LNLS, UFRJ

¹ Calazara-Pinton, P.G.; Hönigsmann, C.; Zane, C.; De Panfilis, G. *Dermatol. Am. Chem. Soc.* **1994**, *189*, 256.

² Song, P.S.; Tapley, K.J. *Photochem. Photobiol.* **1979**, *29*, 1177.

³ Morison, W.L. *Photodermatol. Photoimmunol. Photomed.* **2004**, *20*, 310.