

Espectroscopia SERS e Cálculos Teóricos de Agentes Quelantes de Metais para Aplicação na Doença de Alzheimer

Ivania R. Ferreira¹ (IC)*, Ednilson Orestes¹ (PQ), Antônio C. Borin¹ (PQ) e Rômulo A. Ando¹ (PQ)

*ivaniarferreira@gmail.com

¹ Instituto de Química - USP - Departamento de Química Fundamental - Av. Prof. Lineu Prestes, 748.

Palavras Chave: Alzheimer, espectroscopia Raman, SERS, colóide de prata, DFT.

Introdução

A doença de Alzheimer, uma das principais doenças degenerativas, ainda permanece sem tratamento eficaz. Uma das estratégias na busca por drogas para seu tratamento consiste na terapia utilizando agentes quelantes de metais. Dentro dessa classe de moléculas destacam-se a 2-(2-hidroxifenil) benzoxazol (HBX), 2-(2-hidroxifenil)- benzotiazol (HBT) e 2-(2-aminofenil)-1H-benzimidazol (BM), cujas estruturas são semelhantes à tioflavina-T, usada no tratamento usual.¹ As fórmulas estruturais dessas moléculas são demonstradas na Figura 1. Com o intuito de compreender a interação dessas moléculas com metais foram investigados os agentes quelantes HBX, HBT e BM em superfície de Ag utilizando a espectroscopia Raman intensificada por superfície (SERS). Os resultados obtidos foram suportados por cálculos DFT.

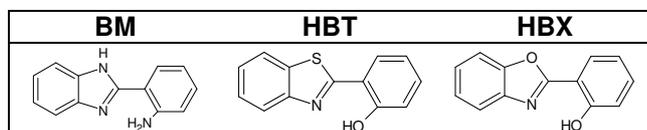


Figura 1. Fórmulas estruturais da BM, HBT e HBX.

Resultados e Discussão

Os espectros Raman das amostras sólidas de BM, HBT e HBX, e os respectivos espectros SERS em colóide de Ag são mostrados na Figura 2 (a) e (b), respectivamente.

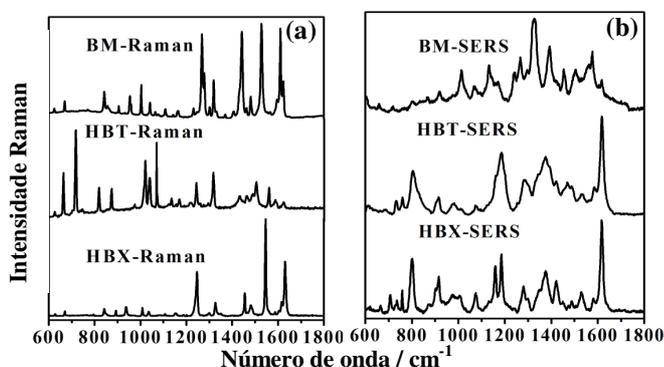


Figura 2. (a) Espectros Raman das amostras sólidas de BM, HBT, HBX; (b) espectros SERS em colóide de Ag ([agente quelante] = 1×10^{-5} M).

Comparando-se os espectros Raman e SERS do BM na presença de Ag nota-se uma diminuição das bandas mais intensas do espectro Raman e há um aumento significativo da banda em 1320 cm^{-1} , atribuída ao modo $\phi_{14+\nu}(\text{C}=\text{N})$ no espectro SERS. Apesar da variação substancial das intensidades relativas das bandas, não foram observados deslocamentos significativos dos números de onda. Isto indica que a mudança do perfil espectral deve-se essencialmente à alteração da geometria molecular do BM, como confirmado pelos cálculos DFT (Figura 3a).

Já nos casos do HBT e do HBX, além da variação das intensidades relativas das bandas, houve mudança significativa dos números de onda comparando-se os espectros Raman e SERS. Foi observada a diminuição das intensidades das principais bandas dos espectros Raman e nos dois casos houve um aumento da intensidade da banda em 1620 cm^{-1} , atribuída ao modo ϕ_{8a} na presença de Ag (espectros SERS). Os perfis SERS semelhantes do HBT e HBX indicam a coordenação com a Ag na forma de fenolato (Figura 3b).

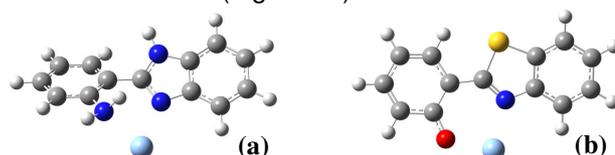


Figura 3. Estruturas otimizadas (DFT/B3LYP) para os complexos (a) BM-Ag e (b) HBT-Ag.

Conclusões

O espectro SERS e os cálculos DFT da molécula BM mostraram que sua coordenação com a Ag causa a quebra de sua planaridade em relação à molécula livre. Nos casos do HBX e do HBT os resultados indicam a coordenação das espécies desprotonadas, ou seja, na forma de fenolatos.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro.

¹ Rodriguez, C. R.; Groot, N. S.; Rimola, A.; Larena, A. A.; Lloveras, V.; Gancedo, J. V.; Ventura, S.; Vendrell, J.; Sodupe, M.; Duarte, P. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1436.