

ESTUDO PARA OBTENÇÃO DE METALOPORFIRINAS UTILIZANDO HEMATOPORFIRINA COM Fe(III), Ni(II) e Cu(II)

HELOISA RAMOS CARVALHO DE OLIVEIRA¹; LARA MACHADO PEREIRA MONTENEGRO¹; DANIELA BIANCHINI¹

¹ Universidade Federal de Pelotas, Centro de Ciência Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Curso de Bacharelado em Química

E-mail para contato: carvalho.heloisa2@gmail.com ; mp_lara@yahoo.com.br danielabianchini.ufpel@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

As porfirinas são uma classe de moléculas orgânicas tetrapirrolílicas (Figura 1a) encontradas na natureza. As porfirinas são responsáveis pela coloração verde na clorofila, pela coloração avermelhada do sangue e pela coloração amarelada dos pigmentos biliares. Variações na coloração das porfirinas dependem dos grupos presentes ao redor do anel aromático. (SILVA, 1970)

A hematoporfirina (HP) vem ganhando destaque nas pesquisas por ter um custo menor do que a protoporfirina IX, usualmente empregada em Terapia Fotodinâmica (TFD), Figura 1 b,c

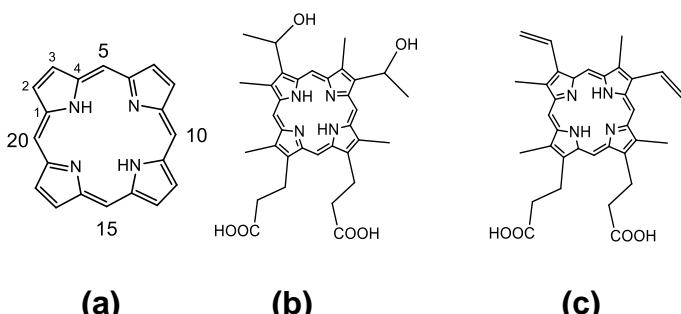


Figura 1: Estruturas: (a) porfirina, (b) hematoporfirina, (c) protoporfirina.

A presença de grupos azo no centro dessa molécula permite a coordenação de metais, formando então as metaloporfirinas, compostos estáveis do tipo quelato (FARIAS, 2009), possuem utilização na área da catálise e também na eletroquímica (TEMELLI; UNALEROGLU, 2009; DEDA et al., 2009; CHOU et al., 2000). A síntese das metaloporfirinas pode ser realizada em laboratório a partir da porfirina livre.

As porfirinas são moléculas aromáticas, mas apesar de sua planaridade, tem flexibilidade suficiente para que os pirróis que a compõem sofram desvios relativos entre si (SILVA, 1970). Dois dos quatro anéis inclinam-se para cima enquanto que os restantes ficam para baixo; ao passo que os átomos de nitrogênio ficam fora do plano, com desvios significativos. O átomo de metal, em alguns derivados das metaloporfirinas, saem do plano do anel da porfirina. Neste trabalho, serão estudadas as sínteses das metaloporfirinas derivadas da hematoporfirina com os metais Fe(III), Ni(II) e Cu(II).

2. METODOLOGIA

Para a realização deste trabalho foram utilizados os seguintes reagentes: Hematoporfirina (Sigma Aldrich); DMSO (dimetilsulfóxido)(Synth), Cu(NO₃)₂.3H₂O (Sigma Aldrich); FeCl₃.6H₂O (Synth), Ni(NO₃)₂.6H₂O (Sigma Aldrich).

Pesou-se cerca de 0,008 g ($1,34 \times 10^{-5}$ mol) de hematoporfirina e dissolveu-se em 5 mL de DMSO, retirou-se uma alíquota para análise em UV-Vis. Após, adicionou-se $1,34 \times 10^{-5}$ mol do metal (Fe III, Ni II ou Cu II) em um balão reacional de 25mL, aproximadamente 0,0038g de Ni(NO₃)₂.6H₂O, 0,0033g de Cu(NO₃)₂.3H₂O e 0,0036g de FeCl₃.6H₂O. A reação foi mantida sobre agitação constante e ausência de luz por 24 horas, com acompanhamento por UV-Vis.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Abaixo serão apresentados os resultados obtidos a partir da síntese das metaloporfirinas. Na Figura 2 é observada a molécula de hematoporfirina e o espectro de UV-Vis da molécula não metalada. O espectro foi obtido pela análise de HP em DMSO para comparação dos resultados obtidos.

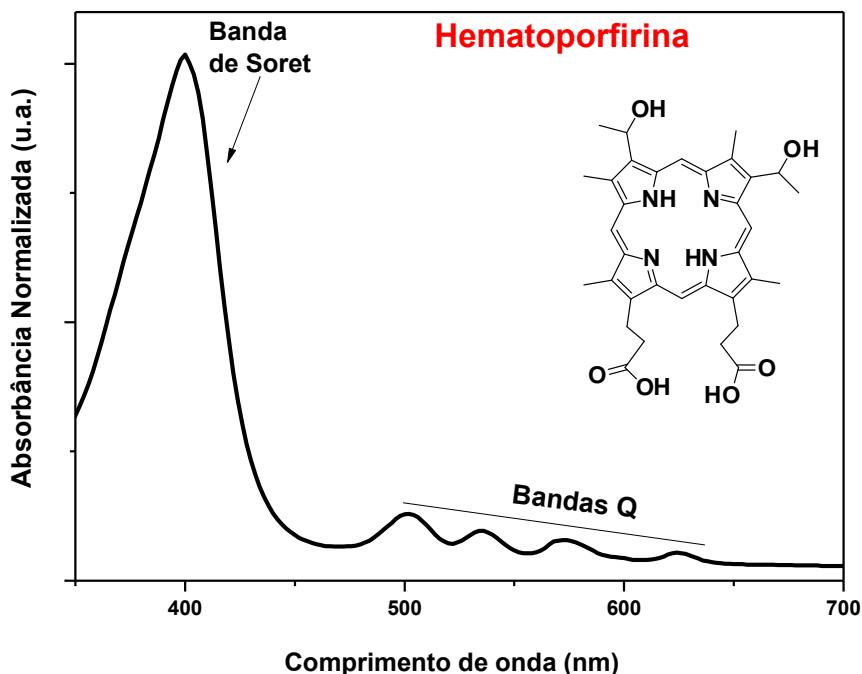


Figura 2: Espectro de UV-Vis da Hematoporfirina.

O espectro de UV-Vis da hematoporfirina apresenta um perfil característico onde são observadas a banda de Soret em aproximadamente 400 nm e um conjunto de 4 bandas Q entre 500 e 625 nm. Ao ser metalada, um novo perfil de deslocalização dos elétrons nos grupos azo no centro do anel aromático é estabelecido na molécula (CHOU et al., 2000), o que pode ser observado no espectro, pela perda de uma ou duas bandas Q, enquanto a banda de Soret permanece inalterada (CHOU et al., 2000);

A seguir, na Figura 3a, os espectros de HP:Ni mostram que não houve metalação da hematoporfirina com níquel (II) ao longo de 24h de reação, nas condições propostas neste trabalho, pois não observou-se o desaparecimento de bandas Q.

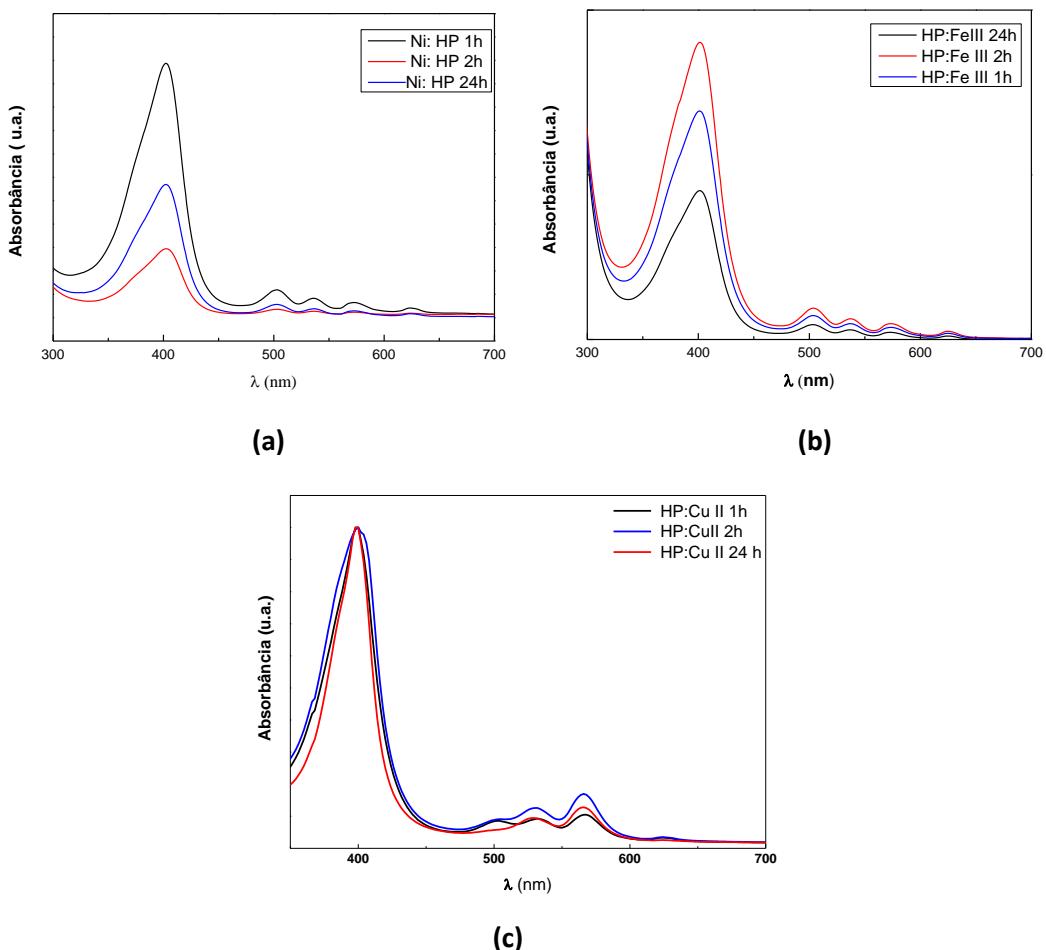


Figura 3: Espectros: (a) Hematoporfirina + Ni (II), (b) Hematoporfirina + Fe (III) e (c) Hematoporfirina + Cu (II).

Na Figura 3b, os espectros HP:Fe, hematoporfirina e ferro (III), mostram que a metalação não foi eficaz, pois não há alteração das bandas Q. A metalação possivelmente não ocorreu devido ao pequeno raio iônico do Ferro (III). As metaloporfirinas geralmente ocorrem com metais com número de oxidação +2 (SILVA, 1970). A inserção de um cátion trivalente torna o complexo instável e pouco frequente. (SILVA, 1970). Na Figura 3c, os espectros de HP:Cu, hematoporfirina e cobre (II), mostram que após 1h e 2h de reação observam-se 3 bandas Q, o que representa o início da coordenação do metal no centro do anel porfirínico. Após 24h de reação, apenas duas bandas Q são observadas, o que demonstra que a hematoporfirina foi metalada.

4.CONCLUSÕES.

Sendo assim, a partir dos resultados, observou-se que o Cu (II), dentre os metais estudados apresentou mudanças no perfil das bandas de absorção Q, obtendo-se assim a metaloporfirina. Para alguns metais, como Fe (III) e Ni (II), não houve a metalação da hematoporfirina. Possivelmente este comportamento está relacionado ao raio iônico dos metais. Em relação ao ferro, será testada uma nova metalação com Fe (II). Além disso, com as amostras metaladas pretende-se avaliar o potencial biológico.

5.REFERÊNCIAS

CHOU, J.-H.; KOSAL, M. E.; NALWA, H. S.; RAKOW, N. A. Applications of Porphyrins and Metalloporphyrins to Materials Chemistry. (K. M. Kadish, K. M. Smith, & R. Guilard, Eds.) **The Porphyrin Handbook**, v. 6, p. 44– 131, 2000.

DEDA, D. K.; UCHOA, A. F.; CARITÁ, E.; et al. A new micro/nanoencapsulated porphyrin formulation for PDT treatment. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 376, n. 1-2, p. 76–83, 2009.

MONTENEGRO, L. P. M.; **Síntese e Caracterização de MCM-41 e SBA-15, Imobilizadas com Hematoporfirina e Metaloporfirinas com Cobre II** 2016. 107 f.Tese (Doutorado em química inorgânica) - Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pelotas, Universidade.

SILVA,J. A. M. Metabolismo das Porfirinas: Estrutura, biossíntese e regulação. **Revista das Ciências Médicas da Universidade de Lourenço Marques**, v. 5, p. 109-141, 1970

TEMELLI, B.; UNALEROGLU, C. Synthesis of meso-tetraphenyl porphyrins via condensation of dipyrromethanes with N-tosyl imines. **Tetrahedron**, v. 65, n. 10, p. 2043–2050, 2009