

Protoporfirina IX – Estudo fotofísico

Ana Carolina L.C. Vicente e Paulo F. B. Gonçalves
Instituto de Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

INTRODUÇÃO:

A protoporfirina IX Fig1. é um heterociclo orgânico composto por quatro anéis pirrol. Este composto tem propriedade quelante e pode se complexar com uma grande variedade de metais de transição. É uma biomolécula responsável pelo transporte de cátions bivalentes. Esses quelatos possuem uma grande aplicação biológica, fazendo parte de sistemas como: Mioglobina e hemoglobina Fig5., vitamina B12 Fig3. e agentes fototerápicos Fig2. O objetivo deste trabalho é o estudo fotofísico espectroscópico da protoporfirina IX, onde será feito a análise da molécula no estado fundamental e nos estados excitados.

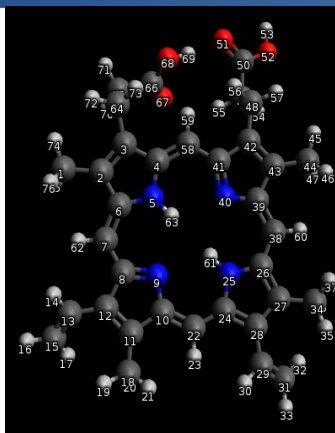


Fig1. Protoporfirina IX

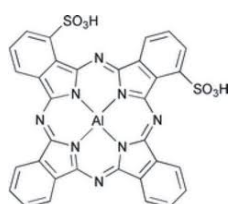


Fig2. Agente fototerápico

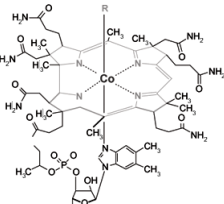


Fig3. Vitamina B12

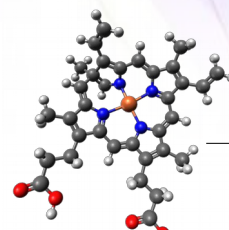


Fig4. Heme

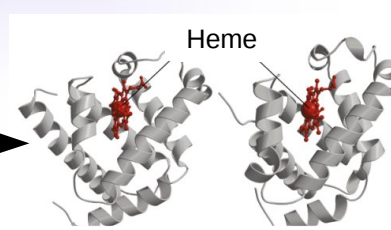


Fig 5. Mioglobina e Hemoglobina

METODOLOGIA:

- Otimização e análise vibracional do S₀: PBE1PBE, CAM-B3LYP e o ωB97XD.
- Energia para as transições verticais e obtenção dos dados espectroscópicos: Time Dependent Density Functional Theory (TD-DFT): ωB97XD/6-311+G(d,p);
- Otimização S₁ foram feitos dois cálculos um considerando as frequências vibracionais e outro desconsiderando-as ambos utilizando ωB97XD/6-311+G(d,p);
- O efeitos do solvente foram avaliados utilizando o Modelo do Continuum Polarizável (PCM), com dimetilsulfóxido (DMSO) e o diclorometano (DCM);
- Todos os cálculos foram realizados utilizando o programa Gaussian 09.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

A estrutura favorecida é a que há interação entre os ácidos carboxílicos, pois há uma estabilização pela ligação de hidrogênio intramolecular e onde há uma interação entre as vinilas e a os grupos metil.

Na tabela 1 encontram-se dados dos comprimentos de onda com o funcionais testados. As energias de absorção molecular com o máximo de absorbância da protoporfirina IX obtidas experimentalmente para o solvente dimetilsulfóxido foi de 406 nm e o valor de energia para máximo de comprimento de onda absorvido é de 631 nm. A protoporfirina absorve em frequências de 372,42 nm e emite em 414,75 nm em DMSO, já em DCM a mesma absorve em 373,38 nm e emite em 404,74 nm isso usando

Tabela 1: Comprimentos de onda para a absorbância máxima e para o comprimento de onda máximo.

	Máxima Absorbância	Máximo comprimento de onda
ωb97xd	372.42 nm	590.06 nm
CAM-B3LYP	373.96 nm	576.08 nm
PBE1PBE	361.11 nm	551.43 nm
CAM-B3LYP com dispersão	373.74 nm	575.54 nm

Referências: Billes. F; Várady. B.Spectrochimica Acta Part A 70 (2008) 729–734;

Biesaga, M; Pyrzynska, K; Trojanowicz, M. Talanta 51 (2000) 209 – 224

o funcional ωB97XD/6-311+G(d,p). Os resultados de emissão informados é desconsiderando as frequências. Na tabela 2 encontram-se as cargas do átomos referente a numeração mostrada na fig1.

Tabela 2: Cargas do estado fundamental e excitado dos nitrogênios e carbonos vizinhos dos porróis e dos oxigênios e carbono do ácido carboxílicos.

	S ₀ em DCM	S ₁ em DCM	S ₀ em DMSO	S ₁ em DMSO
N5	0.427	0.059	0.422	0.422
C4	-0.133	-0.134	-0.133	-0.132
C6	0.217	0.218	0.212	0.213
H63	0.370	0.368	0.369	0.369
N9	0.024	0.024	0.005	0.005
C8	-0.255	-0.248	-0.253	-0.249
C10	-0.322	-0.332	-0.320	-0.330
N25	0.421	0.417	0.416	0.413
C26	-0.088	-0.092	-0.091	-0.095
C24	-0.153	-0.136	-0.156	-0.135
H61	0.372	0.370	0.372	0.370
N40	-0.002	-0.003	-0.022	-0.022
C39	-0.072	-0.091	-0.075	-0.097
C41	-0.323	-0.314	-0.316	-0.304

Conforme pode se observar na tabela 2 o átomo que apresentou maior variação na carga foi o átomo de nitrogênio 5 no solvente DCM.

CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos, conclui-se que a protoporfirina IX apresenta fluorescência, pois há um deslocamento de Stokes, e uma possível transferência de carga, considerando que a molécula absorve em comprimentos de onda em torno de 370 nm e emite em 410 nm, além disso há um redução de carga significativa no átomo de nitrogênio 5 seguido de um grande aumento na carga no carbono 15 e uma variação no dipolo de 0,2424.