ESTUDOS ELETROQUÍMICOS DE *MESO*-PORFIRINAS EM SOLUÇÃO E IMOBILIZADAS SOBRE ELETRODOS DE CARBONO PARA O DESENVOLVIMENTO DE SENSORES ELETROQUÍMICOS

Maria Karolina Ramos (PIBIC/UEPG), Christiana Andrade Pessôa (Orientadora), e-mail: christianapessoa@hotmail.com.

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Química.

Química e Química Inorgânica

Palavras-chave: Porfirinas, metaloporfirinas, voltametria cíclica.

Resumo

As porfirinas e metaloporfirinas são macrociclos conjugados que absorvem uma ampla gama de luz visível, recebem destaque devido à sua estabilidade, sua funcionalidade característica e reatividade com metais. Nesse trabalho foi estudado a porfirina *meso*-tetrakis 4-metóxifenilporfirina (TMPP) e a *meso*-tetrakis 4-nmetóxifenilporfirina de ferro (FeTMPP). Os estudos foram realizados com as porfirinas em solução e também foi feita a imobilização da FeTMPP sobre um eletrodo de carbono. Para confirmar a modificação dos eletrodos, estes foram aplicados na detecção de dopamina. A caracterização das porfirinas foi realizada por UV-Vis, e foi observado cinco bandas características para a TMPP em 421,95, 518,75, 555,17, 594,35 e 650,84 nm e três bandas para a FeTMPP em 421,00, 580,40 e 690,30 nm. Essa diminuição no número de bandas ocorre pois a metalação provoca um aumento na simetria da molécula. A partir dos resultados em solução foi possível analisar os pares redox referentes ao anel macrocíclico da TMPP e a oxidação irreversível do Fe^{2+} para Fe^{3+} na FeTMPP.

Introdução

As porfirinas e metaloporfirinas constituem uma importante classe de compostos macrocíclicos e desempenham um papel importante em vários processos biológicos. As porfirinas têm um núcleo constituído de um ligante tetradentado, no qual um metal pode se coordenar e formar as chamadas metaloporfirinas. As metaloporfirinas estão envolvidas em inúmeros processos metabólicos, tais como, o transporte e armazenagem de oxigênio, transferência de elétrons, fotossíntese e reações de mono-oxigenação. As metaloporfirinas podem ser formadas com a maioria dos elementos da tabela periódica, e a partir da modificação do metal no centro do macrociclo, podem ser encontradas variações na: reatividade, propriedades eletrônicas, propriedades magnéticas e funções biológicas. As porfirinas recebem destaque devido à sua estabilidade, sua funcionalidade característica e reatividade com metais[1-6]. Sendo assim, os estudos realizados no decorrer desse projeto foram o comportamento eletroquímico de duas *meso*-porfirinas, uma de base livre e uma metalada com ferro, sendo elas: *meso*-tetrakis 4-metóxifenilporfirina (TMPP) e *meso*-tetrakis 4-metóxifenilporfirina de ferro (FeTMPP). Posteriormente foi utilizada a porfirina metalada para a modificação de eletrodos de carbono. Tendo em vista a melhoria das propriedades apresentadas pelos eletrodos modificados com estas porfirinas, pretende-se aplicá-los para o desenvolvimento de metodologias analíticas simples e de baixo custo, orientadas a determinação de espécies de interesse.

Materiais e Métodos

Preparação e Caracterização dos Eletrodos Modificados

O eletrodo de carbono grafite (EG) foi submetido a um processo de expansão da área de trabalho antes de ser realizada a imobilização das metaloporfirinas. Nesse tratamento, o eletrodo é imerso em uma solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}, e utilizando a técnica de amperometria é ciclado em um potencial de 2,0 V durante 750 segundos. Após o tratamento, a FeTMPP foi imobilizada na superfície através de adsorção, pela técnica *drop coating*, onde é adicionada 100 µL de uma solução 1,0 mmol L^{-1} da FeTMPP, deixando-se o solvente evaporar.

Para os estudos de caracterização foram utilizadas a técnica de voltametria cíclica (VC), nos eletrólitos: tampão PBS 0,1 mol L^{-1} (pH 6,5) e HCl 0,1 mol L^{-1}. Os estudos eletroquímicos foram realizados em uma cela eletroquímica composta por três eletrodos, sendo EG modificado (EG/FeTMPP) como eletrodo de trabalho, contra eletrodo de platina (Pt) e eletrodo de referência prata/cloreto de prata (Ag/AgCl), em eletrólito suporte KCl 0,5 mol L^{-1}.

Estudo de Meso-porfirinas em Solução

Para os estudos das *meso*-porfirinas em solução foi utilizado uma cela eletroquímica composta por três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho o eletrodo de carbono vítreo previamente limpo, contra eletrodo de Pt e eletrodo de referência Ag/Ag^+[PTBA 0,1 mol L^{-1}]. O eletrólito usado para solubilizar as *meso*-porfirinas foi o diclorometano previamente destilado com o sal de perclorato de tetrabutilamônio (PTBA) 0,1 mol L^{-1}. A caracterização foi feita por VC em uma faixa de potencial de estudo entre 1,5 a -2,0V.

Determinação de dopamina

Foi determinado a dopamina como analito de interesse nos eletrodos modificados EG e EG/FeTMPP, na faixa de concentração de 0,1 a 1 mmol L^{-1} em tampão PBS, pela técnica de VC.

Resultados e Discussão

Espectroscopia eletrônica de ultravioleta visível de meso-porfirinas

O espectro eletrônico das porfirinas com simetria das bases livres (D_{2h}) apresenta, normalmente, cinco bandas características. Estas absorções são devidas a transição $\pi \rightarrow \pi*$ da porfirina. A mais intensa é a banda Soret e as outras quatro bandas, chamadas de Q, tem absortividades cerca de dez vezes menores que a da banda Soret. As metaloporfirinas com uma maior simetria (D_{4h}) possuem a banda Soret geralmente deslocada para a região de maior energia e possuem um número menor de bandas Q, apenas duas[1,2,3]. Na Tabela 1 estão os comprimentos de onda e absortividade molar para cada banda das porfirinas TMPP e FeTMPP.

Tabela 1: Comprimento de onda e absortividade molar das bandas Q e Soret das porfirinas TMPP e FeTMPP.

Porfirinas		Soret	Q1	Q2	Q3	Q4
TMPP	λ (nm)	421,95	518,75	555,17	594,35	650,84
TMPP	ε (L/mol.cm)	3,92 x10^5	1,44 x10^4	1,02 x10^4	5,34 x10^3	7,30 x10^4
FeTMPP	λ (nm)	421,00	580,40	690,30	-	-
FeTMPP	ε (L/mol.cm)	2,00 x10^5	2,50 x10^4	6,60 x10^3	-	-

A porfirina TMPP é uma base livre e apresenta cinco bandas no espectro de UV-Vis, sendo uma banda Soret e quatro bandas Q. A absortividade molar é a capacidade que um mol de substância em atenuar luz incidida em um dado

comprimento de onda, ou seja, a capacidade de uma substância em absorver radiação em um comprimento de onda. Nas porfirinas há uma absortividade para cada banda do espectro, pois é característico do anel absorver de forma diferente em cada comprimento de onda. A banda Soret absorve 3,92 x10^5 L/mol.cm de radiação no comprimento de onda 421,95 nm para a TMPP, sendo a banda que absorve mais radiação, os outros valores de absortividade estão na Tabela 1. A redução no número de bandas Q, de quatro para duas, ocorre devido a adição do metal coordenado com os nitrogênios do centro da porfirina. Isso ocorre devido a coordenação de um metal ao anel porfirínico, substituindo os dois hidrogênios pirrólicos, faz com que haja um aumento da simetria de D_{2h} para D_{4h}.

Estudo de Meso-porfirinas em Solução

Nos estudos eletroquímicos para a TMPP, foram observados três pares redox totalmente reversíveis e para a FeTMPP foi observado um par redox reversível e um processo de oxidação irreversível, os potenciais estão mostrados na Tabela 2. A TMPP apresenta três pares redox referentes ao anel macrocíclico, os dois primeiros pares de oxidação são atribuídos a oxidação dos nitrogênios pirrólicos do anel macrocíclico. Outro par redox também observado na TMPP é o par de redução, nesse potencial negativo é observado à formação de um ânion radical de porfirina[4], E_{pc3}= -1,28V. Nesse potencial a formação do ânion pode ocorrer devido a presença dos oxigênios que são bem eletronegativos e capazes de manter essa carga negativa ou estabilizar através de ressonância. Outra explicação é a quebra de alguma ligação π que pode ocorrer em potenciais bem negativos[5,6].

A metalação com ferro causa muitas alterações nos voltamogramas cíclicos, nesse caso não são visualizados muitos pares redox devido a estabilidade desse íon no centro do macrocíclo, pois os pares de elétrons estão comprometidos também com a complexação desse metal. Nesse caso são observados um par redox E_{pa1} =1,16 V e E_{pc1} =0,89 V atribuído ao anel macrocíclico da porfirina, e em E_{pa}=0,78 V é observado a oxidação irreversível do Fe^{2+} para Fe^{3+}. Neste sinal de oxidação pode estar sobreposto os outros sinais do anel porfirínico e não é observado par redox na redução devido a complexação do ferro.

Tabela 2: Valores de potenciais dos voltamogramas das porfirinas TMPP e FeTMPP visualizados na Figura 4.

Porfirinas	Epa	Epa 1	Epc 1	Epa 2	Epc 2	Epa 3	Epc 3
TMPP	-	0,78 V	0,98 V	1,05 V	1,15 V	-1,28 V	-1,37 V
FeTMPP	0,78 V	1,16 V	0,89 V	-	-	-	-

Modificação de eletrodo de carbono com FeTMPP

O EG foi modificado com a metaloporfirina FeTMPP. Foi observado que não houve modificação do perfil voltamétrico do EG/FeTMPP em relação ao EG, isso ocorre devido o ferro estar complexado num anel porfirínico bem estável e sua oxidação necessitar de mais energia para ocorrer. A modificação do eletrodo é comprovada pela diminuição da corrente em relação ao branco. Ao imobilizar uma molécula grande como uma metaloporfirina, a corrente do eletrodo apresenta uma diminuição, pois agora sua superfície está preenchida com um substrato orgânico, o qual irá perder um pouco a resposta de corrente devido ao tamanho da estrutura presente. Para comprovar a modificação do eletrodo, foi realizado um estudo na presença de um analito. Neste caso escolheu-se a DA.

Determinação de dopamina

Foi realizada a determinação de DA em EG e EG/FeTMPP. Na detecção o EG apresentou uma corrente maior em comparação ao EG/FeTMPP, os valores de corrente e potencial estão apresentados na Tabela 3. Através das curvas analíticas obteve-se uma correlação mais linear da corrente com a concentração para EG/FeTMPP. O potencial para DA em EG/FeTMPP está deslocado para regiões menos positivas, o que é um indicativo que a metaloporfirinas eletrocatalisa a reação de oxidação da DA.

Tabela 3: Corrente e potencial obtido para a concentração de 1,0 mmol L^{-1} de dopamina; Equação da reta e valor de R para DA obtida através da curva analítica.

	I (A)	**E (V)**	**Equação da Reta**	**R**
Eletrodo de grafite	4,69 x10^{-4}	0,357	y= -8,93 x10^{-5} + 0,57 x	0,9488
Eletrodo de grafite/FeTMPP	3,83 x10^{-4}	0,303	y= -2,85 x10^{-5} + 0,46 x	0,9896

Os parâmetros apresentados na Tabela 3, tais como a equação da reta e R, demonstram que a sensibilidade do eletrodo e a linearidade da curva são melhores para o EG/FeTMPP. A partir das medidas de detecção da DA, é possível comprovar que o eletrodo foi modificado com a metaloporfirina FeTMPP devido a melhora significativa na detecção desse analito.

Conclusões

A TMPP apresenta cinco bandas no espectro de UV-Vis, sendo uma banda Soret e quatro bandas Q, quando metalada o número de bandas reduz, de quatro para duas, e isso ocorre devido uma mudança de simetria de D_{2h} para D_{4h}. No estudo eletroquímico a TMPP apresentou três pares redox e a FeTMPP um par redox e um processo de oxidação irreversível. Na determinação de DA a equação da reta e R, demonstram que a sensibilidade do eletrodo e a linearidade da curva são melhores para o EG/FeTMPP. A partir das medidas de detecção da DA, é possível comprovar que o eletrodo foi modificado com a metaloporfirina FeTMPP.

Agradecimentos

Aos órgãos de fomento pela bolsa de auxilio.

Referências

[1] HUNTER, C. A.; SANDERS, J. K. M. The nature of. pi.-. pi. interactions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 112, n. 14, p. 5525-5534, 1990;

[2] JESUS, D. R. P. 2011. 96 f. Dissertação - Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa;

[3] SULAK, M. T.; ERHAN, E.; KESKINLER, B. Amperometric phenol biosensor based on horseradish peroxidase entrapped PVF and PPy composite film coated GC electrode. **Applied biochemistry and biotechnology**, v. 160, n. 3, p. 856-867, 2010;

[4] CHANDRA, S.; MENDE, C.; BAHADUR, D.; HILDEBRANDT, A.; LANG, H. Fabrication of a porphyrin-based electrochemical biosensor for detection of nitric oxide released by cancer cells. **J Solid State Electrochem**, v. 19, p. 169–177, 2015;

[5] WILSON, G. S.; PEYCHAL-HEILING, G. Electrochemical studies of tetraphenylporphin, tetraphenylchlorin, and tetraphenylbacteriochlorin. **Analytical Chemistry**, v. 43, n. 4, p. 550-556, 1971;

[6] KADISH, K. M.; MORRISON, M. M. Substituent effects on the oxidation-reduction reactions of nickel para-substituted tetraphenylporphyrin in nonaqueous media. **Inorganic Chemistry**, v. 15, n. 4, p. 980-982, 1976.