

INFLUÊNCIA DA RUTINA NAS PROPRIEDADES SUPRAMOLECULARES DA FTALOCIANINA DE FERRO (III)

Caio Lenon Chaves Carvalho (bolsista do PIBIC/UFPI), Francisco Dhiêgo Silveira Figueirêdo (colaborador, UFPI), Mariana Helena Chaves (colaborador, UFPI), Welter Cantanhêde da Silva (Orientador Depto de Química – UFPI)

Introdução

A química supramolecular tem sido tratada como importante abordagem na ciência da informação, pois consegue extrapolar os limites das moléculas e abordar conceitos importantes, ajudando a interpretar novos fenômenos observados no desenvolvimento de nanocompósitos e nanodispositivos. O entendimento da química dinâmica constitucional possibilita a interpretação dos efeitos supramoleculares em sistemas híbridos decorrentes da imobilização alternada de diversos materiais como (bio)polímeros, polímeros condutores, compostos de coordenação, nanopartículas metálicas, e nanotubos de carbono em filmes Layer-by-Layer (LbL), visando a interpretação das propriedades físicas e químicas destes filmes (SANTOS et al., 2010). A rutina despertou interesse por apresentar estrutura de um dissacarídeo (raminose mais glicose) localizado na posição três do anel pirano com capacidade de atuar como polieletrólito aniônico e possuir atividade anti-inflamatória, antitumoral, anticarcinogênica e antibacteriana (BECHO et al., 2009).

Neste trabalho, investigou-se a influência da rutina, polifenol hidroxilado, nas propriedades supramoleculares de arquiteturas nanoestruturadas LbL contendo ftalocianina tetrasulfonada de ferro (III).

Metodologia

Utilizou-se a técnica de automontagem camada por camada e os polieletrólitos Ftalocianina tetrasulfonada de ferro (III) (FtTsFe(III)), Rutina (Rut) e Polialilamina (PAH) para construir, sobre substratos de ITO e vidro Bk7, as seguintes plataformas automontadas: PAH/FtTsFe(III), {PAH/Rut/PAH/FtTsFe(III)} e {PAH/FtTsFe(III)/PAH/Rut}. FtTsFe(III) e Rut foram utilizadas como polieletrólitos aniônico e PAH como polieletrólito catiônico. O HCl (pH=2,5) foi utilizado nas soluções de limpeza das plataformas.

Resultados e Discussão

A influência organizacional da rutina, em ambiente supramolecular, foi investigada por espectroscopia eletrônica (região UV-Vis) e eletroquímica. Os espectros eletrônicos foram utilizados para acompanhar o crescimento da arquitetura {PAH/Rut/PAH/FtTsFe}_n contendo de 1 a 7 quadricamadas. Observou-se que as espécies diméricas em região de maior energia ($\lambda_{\max} \sim 650$ nm) foram favorecidas em relação às espécies monoméricas. Estes resultados não foram observados para sistemas bicamadas formados a partir de ftalocianinas metálicas, PAH, PAH-AuNP, quitosana e quitosana-nanotubos de carbono, sugerindo que a rutina influencia na organização das espécies FtTsFe(III) em dímeros (SANTOS et al., 2010).

A Figura 1 ilustra o perfil voltamétrico para os sistemas nanoestruturados contendo FtTsFe(III) em bicamadas e quadricamadas. Observa-se que ocorre uma diminuição da densidade de corrente para o sistema {PAH/Rut/PAH/FtTsFe(III)} contendo a rutina immobilizada antes da FtTsFe(III) (1c), sugerindo que polifenol dificulta o transporte de elétrons da solução até a superfície do eletrodo.

Similar ao observado para o {PAH/FtTsFe(III)/PAH/Rut}, o sistema {PAH/Rut/PAH/FtTsFe(III)} apresentou dois processos eletroquímicos atribuídos ao macrociclo: um processo irreversível em 0,22 V e um par redox com valor de $E_{1/2} = 0,40$ V. O par redox ocasionado pelo processo reversível Fe(III)/Fe(IV) apresentou valor de $E_{1/2} = 0,65$ V. Este último processo exibiu uma melhor definição e deslocamento para regiões mais anódica comparativamente ao processo redox observado no sistema {PAH/FtTsFe(III)/PAH/Rut} (Figura 1b), contendo a rutina immobilizada no quarto polieletrólito, indicando uma maior estabilidade à oxidação do metal, fato que deve estar ocasionado pela presença da rutina nesta organização multicamadas. Além disso, o processo reversível em 0,40 V identificado nos sistemas quadricamadas é desfavorecido no sistema PAH/FtTsFe(III), que não apresenta a rutina immobilizada (Figura 1).

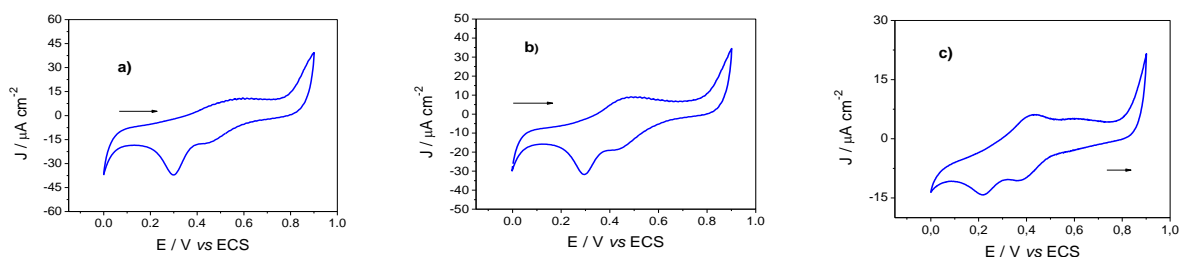


Figura 1. Voltamogramas cíclicos para os sistemas: (a) {PAH/FtTsFe(III)}, (b) {PAH/FtTsFe(III)/PAH/Rut} e (c) {PAH/Rut/PAH/FtTsFe(III)} após três processos cíclicos de deposição. Eletrólito: solução de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, velocidade de varredura = 100 mVs^{-1} e $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

A Tabela 1 reporta valores das correntes de pico anódico e catódico para sistemas nanoestruturados contendo PAH, Chit, FtTsCo, FtTsFe(III) em sistemas bicamadas e quadricamadas. Observou-se que a plataforma PAH/FtTsFe(III) obteve o maior valor de I_{pa} , indicando que o polímero PAH e a maior espessura exibidas pelas plataformas contendo quadricamadas acarretam na maior resistividade. Dentre os sistemas quadricamadas, os valores encontrados sugerem que o sistema PAH/Rut/PAH/FtTsFe(III) apresenta uma arquitetura em que as camadas de polieletrólitos (catiônicos e aniônicos) se encontram mais compactas em relação ao sistema PAH/FtTsFe(III)/PAH/Rut. Entende-se que o flavonóide rutina esteja ocasionando: 1) diminuição da espessura da plataforma quando immobilizada no segundo eletrólito, e 2) favorecimento do transporte de carga no interior das multicamadas do filme LbL.

Tabela 1. Valores das correntes de pico anódico e catódico dos sistemas nanoestruturados contendo PAH, quitosana (Quit), FtTsCo, FtTsFe(III) em relação às diferentes plataformas.

Plataforma	I_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)	
PAH/FtTsCo	4	-10	SANTOS et al., 2010
Quit/FtTsCo	9	0	LUZ et al., 2011
PAH-AuNPs/NiTsPc	18	-15	ALENCAR et al., 2009
PAH/FtTsFe(III)	50	-50	*
PAH/FtTsFe(III)/PAH/Rut	10	-10	*
PAH/Rut/PAH/FtTsFe(III)	30	-40	*

*Este trabalho

Conclusão

Utilizando a FtTsFe(III), rutina e o polímero PAH preparou-se duas novas plataformas nanoestruturadas {PAH/Rut/PAH/FtTsFe(III)} e {PAH/FtTsFe(III)/PAH/Rut} e investigou-se a influência da rutina nas propriedades supramoleculares das FtTsFe(III). Nos espectros eletrônicos (UV-Vis) para os filmes quadricamadas contendo rutina foram observados o favorecimento de espécies diméricas e nos voltamogramas cíclicos evidenciou-se que a rutina influencia na resposta eletroquímicas de duas formas: a) reversibilidade do processo em 0,4 V para os sistemas quadricamadas e b) diminuição das correntes para o sistema {PAH/FtTsFe(III)/PAH/Rut}, contendo rutina imobilizada na última camada. As plataformas nanoestruturadas apresentaram elevada estabilidade eletroquímica, reversibilidade e sensibilidade, tornando-se interessantes modelos para desenvolvimento de novos dispositivos eletroquímicos.

Apoio: PIBIC-UFPI, CAPES (rede nBioNet), FAPEPI e CNPq.

Referências bibliográficas

ALENCAR, W.S.; CRESPILO, F. N.; SANTOS, M. R. M. C.; ZUCOLOTTI, V.; OLIVEIRA Jr., O. N.; SILVA, W.C. Influence of film architecture on the charge-transfer reactions of metallophthalocyanine layer-by-layer films. **Journal of Physical Chemistry C**, n. 111, p. 12817-12821, 2007.

BECHO, J. R. M.; MACHADO, H.; GUERRA, M. O. Rutina – estrutura, metabolismo e potencial farmacológico. **Revista Interdisciplinar de Estudos Experimentais**, v. 1, n. 1, p. 21 - 25, 2009.

LUZ, R. A. S.; MARTINS, M. V. A.; MAGALHÃES, J. L.; SIQUEIRA Jr., J. R.; ZUCOLOTTI, V.; OLIVEIRA Jr., O. N.; CRESPILO, F.N.; SILVA, W. C. Supramolecular architectures in layer-by-layer films of single-walled carbon nanotubes, chitosan and cobalt (II) phthalocyanine. **Materials Chemistry and Physics**, n. 130, 1072–1077, 2011.

Palavras-chave: Química supramolecular. Rutina. Ftalocianina tetrassulfonada de ferro (III).