ESTUDO DAS PROPRIEDADES FLUORESCENTES DE COMPLEXOS BIOINSPIRADOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO COM POTENCIAL ATIVIDADE BIOLÓGICA

Gabriela da Silva Migdady (IC), Fernando Roberto Xavier (PQ)

INTRODUÇÃO

O metal zinco desempenha funções essenciais nos organismos vivos, atuando como cofator enzimático, mediador de sinalização e modulador estrutural de proteínas. Complexos de zinco (II) despertam significativo interesse porque sua configuração eletrônica com orbitais *d* completamente preenchidos previne a supressão de processos fluorescência causados por transições $d - d$ em outros centros metálicos com níveis *d* não preenchidos (Xu et al., 2010). Essa característica permite que compostos de zinco funcionem como sondas fluorescentes, com potencial aplicação em diversos sistemas analíticos. Desta forma, pretende-se estudar essas propriedades tanto no ligante quanto no complexo ZnL^H para avaliar seu potencial fluorescente.

DESENVOLVIMENTO

O ligante foi sintetizado em três etapas e caracterizado por Espectroscopia Vibracional (FTIR), Ressonância Magnética Nuclear de ^1H, ^{13}C e DEPT-135, além de Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-MS). O complexo $[Zn(L^H)Cl_2]$ foi então preparado conforme descrito por Tessaro et al. (2022) e submetido a caracterização por FTIR, RMN (^1H, ^{13}C e DEPT-135), condutividade molar e Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis). Por fim, testes de fluorescência do ligante e do complexo foram realizados em acetonitrila a uma concentração de 1,0 × 10^{-5} mol L^{-1}. Em seguida, foram realizados testes de estabilidade do composto na condição DMSO/HEPES (2:98% v/v) ao longo de um período de três horas. Posteriormente, foram conduzidos estudos de interação com ssDNA, mantendo-se a condição DMSO/HEPES (2:98% v/v) para ambos os complexos, enquanto a solução de ssDNA foi preparada em tampão HEPES, com concentração de 1,99×10^{-3} mol L^{-1}. O ensaio consistiu em adições sucessivas da solução de ssDNA à solução do complexo, em alíquotas de 3 µL, até atingir o volume final de 120 µL, sendo realizada uma varredura espectral após cada adição.

RESULTADOS

A caracterização por FTIR evidenciou o deslocamento das bandas vibracionais do ligante nas regiões próximas da coordenação ao centro metálico, indicando a possível interação entre o ligante e o centro metálico. A análise de UV-Vis em acetonitrila revelou duas bandas de absorção do composto, uma em 262 nm correspondente a transferências de carga intraligante (ILCT) envolvendo os orbitais $\pi \rightarrow \pi^*$ dos anéis aromáticos das piridinas e outra absorção em 292 nm a qual é correspondente a uma transição de orbital não ligante para orbital π^* antiligante do anel heterocíclico ($n \rightarrow \pi^*$). Nos ensaios de fluorescência, o ligante apresentou uma banda de emissão em 333 nm, indicando que este possui emissão de fluorescência a partir da excitação em 292 nm, o que indica que a emissão é oriunda da excitação $n \rightarrow \pi^*$ centrada no anel heterocíclico da dihidropiridiminona. Para o complexo houve um decréscimo neste valor de 38 %. Os testes de estabilidade do complexo, realizados na condição DMSO/HEPES (2:98% v/v), não apresentaram variações espectrais significativas ao longo de três horas de monitoramento, confirmando a integridade estrutural dos compostos no meio utilizado. Com base nesses resultados, foram conduzidos os ensaios de interação com ssDNA, onde a banda de absorção apresentou diminuição progressiva a cada adição da solução de DNA, caracterizando efeito hipocrômico, com diminuição de 44%. O valor da constante intrínseca de ligação (K_b) foi determinado pelo método de Benesi-Hildebrand, obtido pela razão entre o intercepto e o coeficiente

angular da linearização de $A_0/(A–A_0)$ versus 1/[DNA], resultando 3,06 × 10^3 L mol^{-1}, indicando uma interação significativa para com o DNA.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Pode-se concluir que o ligante L^H bem como o respectivo complexo (ZnL^H) foram obtidos de forma satisfatória. As caracterizações realizadas apresentaram resultados promissores, corroborando a formação dos compostos propostos. Os ensaios de estabilidade demonstraram que o complexo permanece íntegro em meio solvente/tampão por até três horas, o que viabilizou sua utilização nos ensaios subsequentes de interação com ssDNA, sendo que o composto apresentou boa interação com a biomolécula (K_b = 3,06 × 10^3 L mol^{-1}). O composto mostrou uma fluorescência moderada, sendo que o ligante apresentou maior intensidade de fluorescência do que o complexo.

Palavras-chave: Fluorescência; Complexos de zinco(II); DNA.

ANEXOS

Figura 1. Espectro de emissão do ligante e do complexo

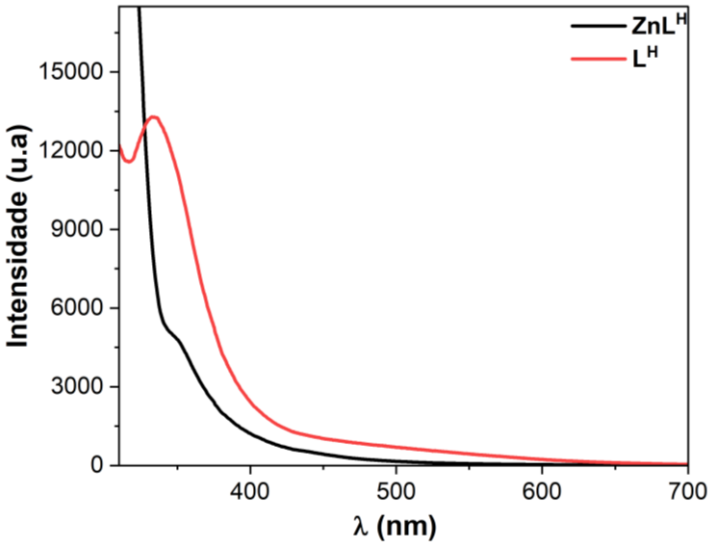
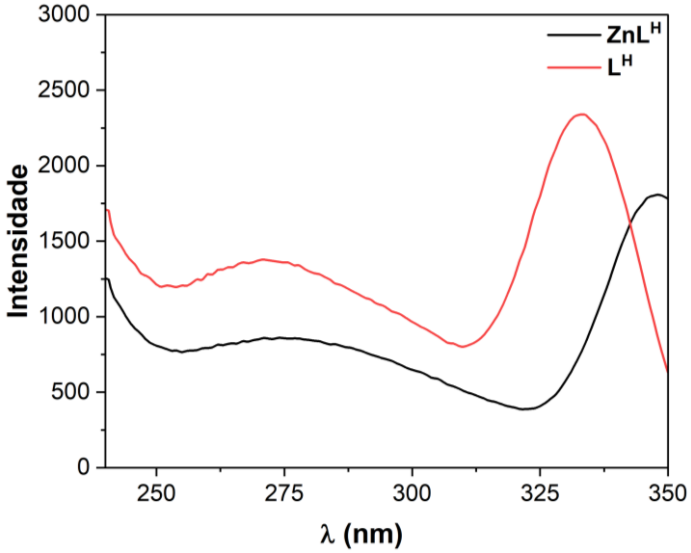


Figura 2. Espectro de excitação do ligante e do complexo



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Tessaro, P. S., do Nascimento Tomaz, M., Farias, G., de Paula, C. P., Rocha, M. C., Malavazi, I., Cunha, A., Pimenta, B. F., Terenzi, H. F., Mendes, S. R., Gariani, R. A., & Xavier, F. R. (2022). Enhancing the biological properties of zinc complexes with bis(indolyl)methane groups: Synthesis, characterization, DNA interaction, and biocide activity. Journal of Inorganic Biochemistry, 236, 111973.

Xu, Z., Yoon, J., & Spring, D. R. (2010). Fluorescent chemosensors for Zn2+. *Chemical Society Reviews*, *39*(6), 1996. https://doi.org/10.1039/b916287a