

Identidade de radicais formados pelo estado excitado do flavílio sintético MMF em presença de ácido protocatecúico

Karina Shimizu (PG),^{*1} Adilson A. Freitas (PG),¹ Antônio L. Maçanita (PQ),² Frank H. Quina (PQ),^{1,3} Daniel Rettori (PQ),⁴ Carolina Vautier-Giongo (PQ),^{*1,3} kshimizu@iq.usp.br, carol@pqj.ep.usp.br

¹Instituto de Química, Universidade de São Paulo, CP 26077, SP CEP 05513-970. ²Centro de Química Estrutural, IST/UTL, Lisboa. ³CEPEMA-USP, Cubatão, SP. ⁴Universidade Bandeirante de São Paulo, SP CEP 02071013.

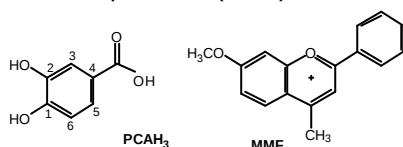
Palavras Chave: antocianina, ácido protocatecúico, fotooxidação

Introdução

A forma catiônica de antocianinas (corantes naturais responsáveis pelas cores vermelhas, roxas e azuis de flores e frutas) coexiste com polifenóis no vacúolo das plantas.¹

Em trabalho recente,² foi constatado que a excitação do flavílio sintético 4-metil-7-metoxiflavílio (MMF), em presença do ácido protocatecúico (PCAH₃), produz um radical livre, inicialmente identificado como o cátion radicalar do PCAH₃, detectado por ressonância paramagnética eletrônica (RPE).

Neste trabalho, a identidade do cátion radicalar do PCAH₃ foi corroborada por cálculos quânticos de densidade de spin eletrônico (com e sem efeito de solvente), empregando a Teoria da Funcional da Densidade (DFT). Adicionalmente, novos experimentos de RPE (método da captação de spin por 5,5-dimetil-pirrolina-*N*-óxido, DMPO) indicam que a irradiação de MMF em presença de PCAH₃ também gera radicais hidropoxila, (HO₂[•]).



Resultados e Discussão

A irradiação contínua (luz negra 366 nm, 8,2 μmol fótons.min⁻¹) de uma solução ácida (pH=1,94) aerada de MMF (30 μmol.L⁻¹) e PCAH₃ (1.0 mmol.L⁻¹), na cavidade de um espectrômetro RPE, conduz à observação de um sinal com nítido padrão dubleto de dubletos (Fig 1 A). Constantes de acoplamento hiperfinos (a_H) dos hidrogênios fenílicos do PCAH₃ foram calculadas com base na relação de proporcionalidade das mesmas às densidades de spin dos carbonos do anel aos quais se encontram ligados (relação de McConnell).³ Resultados obtidos por DFT com a funcional B3LYP indicam que a constante a_{H5} (hidrogênio fenílico H5) é a mais intensa, o que está de acordo com a literatura.⁴ O sinal experimental de RPE (Fig 1 A) foi simulado empregando a_{H5} = 3,4 G, obtida por DFT, a_{H6} = 1,1 G e g = 2,0040 (Fig 1 B).

Indicativos da produção de radicais HO₂[•] pela irradiação do MMF em presença de PCAH₃ foram obtidos por RPE, utilizando a técnica da captação de spin pelo DMPO. O espectro C (Fig 1) refere-se ao aduto estável DMPO/[•]OH, proveniente do decaimento do aduto instável DMPO/[•]OOH, formado pela captura do radical HO₂[•] pelo DMPO.

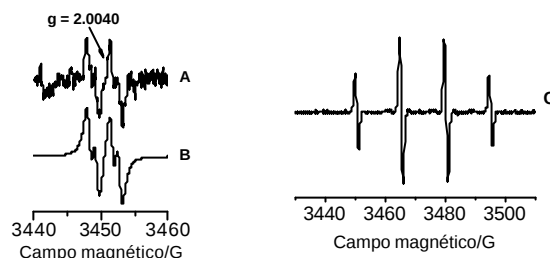
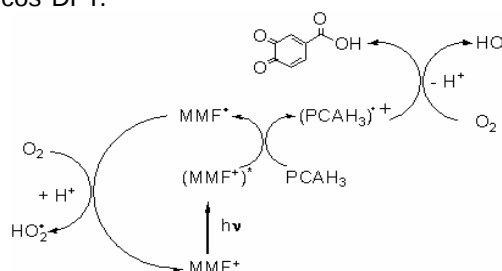


Figura 1. (A) Espectro de RPE do cation radicalar do PCAH₃; (B) simulação de (A); (C) Espectro RPE do aduto DMPO/[•]OH.

O esquema 1 mostra o mecanismo proposto para a oxidação do PCAH₃ pelo estado excitado do MMF, com base nas informações obtidas pelos experimentos de RPE e corroboradas pelos cálculos teóricos DFT.



Esquema 1

Conclusões

A excitação do MMF em presença de PCAH₃ remete à oxidação deste último por um elétron, com subsequente produção de radicais HO₂[•]. Tais resultados podem conter informações significativas para a compreensão da função *in vivo* de antocianinas e polifenóis no vacúolo das plantas.

Agradecimentos

CAPES, FAPESP, CNPq, FCT de Portugal.

¹Mazza, G.; Brouillard, R. *Food Chemistry* **1987**, 25, 207.

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

²Vautier-Giongo, C.; Rettori, D., Silva, V. O.; Quina, F. H.;
Maçanita, A. L. *Livro de Resumos da 28^a SBQ*, **2005**, FT 010.

³McConnell, H. M. *J. Chem.Phys.* **1956**, 24, 362.

⁴Neta, P.; Fessenden, R. W. *J. Phys. Chem.* **1974**, 78, 523.