

Geração de Oxigênio Singlete pelo Estado Excitado do 4-metil-7-metoxiflavílio (MMF), um Análogo Sintético de Antocianinas

Karina Shimizu (PQ)¹, Adilson A. Freitas (PQ)¹, Carolina Vautier-Giongo (PQ)², Sayuri Miyamoto (PQ)³, Antônio L. Maçanita (PQ)¹, Frank H. Quina (PQ)^{3,4}, Daniel Rettori (PQ)^{5*}

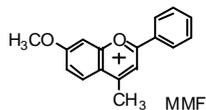
¹Centro de Química Estrutural, IST/UTL, Lisboa-Portugal. ²UNIFESP, Campus Diadema, Diadema-Brazil ³Instituto de Química, IQUSP, CP 26077, SP-Brazil. ⁴CEPEMA-USP, Cubatão- Brazil. ⁵Faculdade de Farmácia, Universidade Bandeirante de São Paulo, SP-Brazil. *danielrettori@hotmail.com

Palavras Chave: antocianina, oxigênio singlete

Introdução

A oxidação de substratos de interesse biológico, médico e ambiental? mediada por fotossensibilizadores? é tema de crescente interesse de pesquisa. Em trabalhos recentes,^{1,2} foi mostrado que a excitação do flavílio sintético 4-metil-7-metoxiflavílio (MMF) em soluções aquosas ácidas promove, em presença de oxigênio, a oxidação do ácido protocatecúico e da 5,5'-dimetil-pirrolina-*N*-óxido. Mecanismos envolvendo transferência de elétron e energia foram cogitados para explicar os processos oxidativos.

Neste trabalho, a ocorrência do estado triplete do MMF e a produção de oxigênio singlete por este último são inequivocamente comprovadas.



Resultados e Discussão

Os espectros de emissão e excitação do MMF, registrados a 77 K em vidro rígido metanol:etanol (1:1), mostram a ocorrência inequívoca de fosforescência para a MMF (Fig 1).

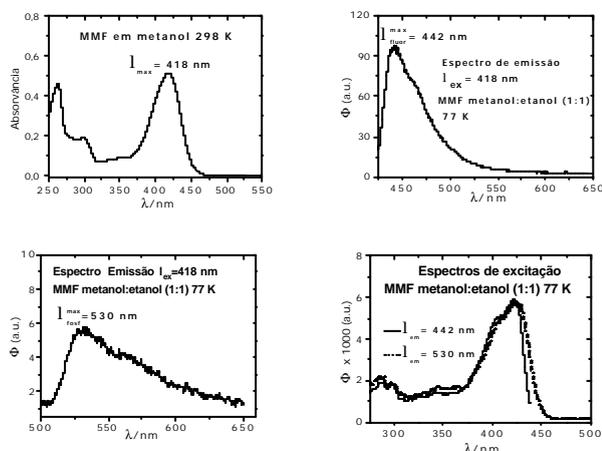


Figura 1. Espectros de absorção, emissão e excitação da MMF (30 μ M).

Cálculos teóricos de afinidades eletrônicas (AE) para a MMF e o oxigênio, nos estados fundamental e excitado (Tabela I), mostram claramente que a interação entre o estado excitado triplete da MMF e o oxigênio dá-se por transferência de energia e não de elétron.

Tabela I. Energias (em Hartree) e afinidades eletrônicas (AE) (em eV) das formas normal, oxidada e reduzida, para a MMF e o oxigênio, nos estados fundamental e excitado.

| | MMF ₀ | ¹ MMF | ³ MMF | ³ O ₂ | ¹ O ₂ (D _q) |
|---------|------------------|------------------|------------------|-----------------------------|---|
| normal | -807,1 | -806,98 | -807,02 | -150,33 | -150,30 |
| reduzid | -807,29 | -807,29 | -807,29 | -150,34 | -150,34 |
| oxidado | -806,68 | -806,68 | -806,68 | -149,87 | -149,87 |
| AE/eV | 5,22 | 8,40 | 7,41 | 0,31 | 1,29 |

*As geometrias empregadas nos cálculos foram otimizadas utilizando a funcional mPW1PW91 com a base 6-311++G(2d,2p).

Finalmente, a irradiação de soluções aquosas ácidas (pH=1,94) e aeradas de MMF, preparadas em H₂O e D₂O, remetem à formação de O₂ singlete, como ilustram os espectros de emissão característicos apresentados na Figura 2.

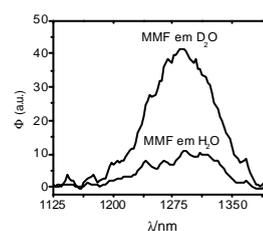


Figura 2. Espectros de emissão no IV próximo obtidos ao irradiar continuamente (luz negra 366 nm, 8,2 μ mol fótons.min⁻¹) soluções ácidas (pH=1,94) aeradas de MMF (30 μ M).

Conclusões

A excitação da MMF em presença de oxigênio remete à produção de oxigênio singlete, o qual atua como agente oxidante majoritário nos processos oxidativos mediados pelo estado triplete do flavílio sintético.

Agradecimentos

CAPES, FAPESP, CNPq, FCT de Portugal.

¹Shimizu, K.; Freitas, A. A.; Maçanita, A. L.; Quina, F. H.; Rettori, D.; Vautier-Giongo, C. *Livro de Resumos da 29^a SBQ, 2006*, FT 030. ²Rettori, D.; Shimizu, K.; Freitas, A. A.; Silva, V. O.; Maçanita, A. L.; Quina, F. H.; Vautier-Giongo, C. *Abstract Book of the 17th I-APS Conference, 2006*.