

Estudo das interações da melanina sintética DHI com Mn^{2+}

Camila Maiara dos Santos* (IC), Thiago Guimarães Costa (PG), Bruno Szpoganicz (PQ).
camila.qmc@hotmail.com

Laboratório de Equilíbrio Químico, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC. CEP 88040-900 CP 476.

Palavras Chave: melanina, equilíbrio, Mn^{2+} , potenciometria.

Introdução

Melaninas são oligômeros e um dos pigmentos com maior atenção atual. Na última década pode se entender que as melaninas são agregados nano moleculares¹. As subunidades fundamentais, dihidroxindol (DHI) formam protomoléculas de 3 a 10 unidades indol que se agrupam em camadas. Foi sugerido que fragmentos de melanina acumulam íons metálicos, gerando ROS (espécies reativas de oxigênio), que vence as defesas dos melanomas.^{2,3} O objetivo deste trabalho é estudar a afinidade das melaninas sintéticas DHI⁴ com o íon Mn^{2+} em solução utilizando titulação potenciométrica e isolar o complexo sólido para comprovação das espécies encontradas.

Resultados e Discussão

Verificamos que a melanina DHI livre apresenta duas regiões tamponadas distintas: um tampão entre pH 9 e 12 (Figura 1) relativo a protonação do grupo catecol (Cat) e outro próximo de pH 6 devido a protonação dos grupos quinona-imina (QI). Observa-se o deslocamento da curva em presença de Mn^{2+} devido à coordenação com os grupos doadores da molécula da melanina.

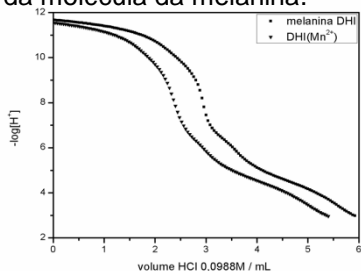


Figura 1. Curva de titulação reversa da melanina DHI em presença e ausência de íons Mn^{2+} .

O diagrama de distribuição das espécies em função do pH para o sistema DHI- Mn^{2+} é mostrado na Figura 2.

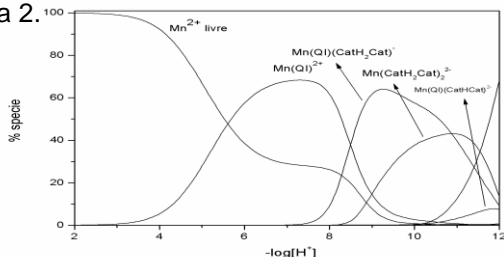


Figura 2. Diagrama de distribuição das espécies em função do pH para o sistema DHI- $Mn(II)$.

34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

As constantes de equilíbrio detectadas foram: $[Mn(QI)^+]/[Mn^{2+}][QI^-]$, $\log K = 5,65$; $[Mn(Cat)]/[Mn^{2+}][Cat^2-]$, $\log K = 16,6$; $[Mn(QI)(Cat)]/[Mn(QI)][Cat^2-]$, $\log K = 13,3$.

O complexo DHI- Mn^{2+} foi isolado em pH 5, o espectro de infravermelho é apresentado na Figura 3.

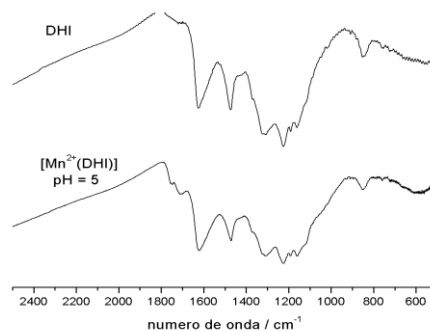


Figura 3. Espectros de IV do ligante livre e complexado com Mn^{2+} .

A complexação do metal é identificada pelo deslocamento da banda em $1625cm^{-1}$ e $1470cm^{-1}$ relativos à coordenação do metal pelos grupos quinona-imina, que ocorre no pH onde o complexo foi isolado. Comparando os resultados espectroscópicos com os em solução observamos que o metal divalente é complexado por esse grupamento.

Conclusões

Em pH neutro a única interação do íon Mn^{2+} com a melanina é com o grupo quinona-imina, QI. Em valores de pH alcalino, até 11 predominam as interações com os grupos quinona-imina e catecol. Acima deste valor, predomina o produto de hidrólise do Mn^{2+} .

Agradecimentos

A UFSC e ao CNPq pela bolsa concedida.

¹ Simon, C. Moss, et al. *Pigment Cell Research*, **1994**, 7, 255-262.

² Farmer, Patrick J. et al. *Pigment Cell Research*, **2003**, 16, 273-279.

³ Bedrick, A.E.; Ramaswamy, G.; Tchertkoff, V. *American Journal of Clinical Pathology*, **1986**, 86, 637-640.

⁴ Corradine, M.G, et al., *Tetrahedron*, **1986**, 43, 2083-2088.