

Síntese e caracterização de *feomelaninas* e suas interações pelo íon Cu(II): equilíbrio e comportamento eletroquímico.

Mateus J. Feldhaus¹ (IC)*, Thiago G. Costa¹ (PG), Bruno Szpoganicz¹ (PQ), Gustavo A. Micke¹ (PQ).

¹Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Química, Laboratório de Equilíbrio Químico, Florianópolis, SC, CEP: 88040-900, CP.476, mateusjf@hotmail.com.br

feomelanina, eletroquímica, equilíbrio, ESI-MS, complexos de Cu(II).

Introdução

Melaninas são pigmentos naturais, oligoméricos, que possuem em comum os grupamentos: ácido carboxílico, quinona-imina e catecol, provenientes da oxidação da tirosina sob a ação de enzimas.

As *feomelaninas*, que constituem os pigmentos mais claros, variando do amarelo ao vermelho, possuem também o grupamento tiol, e são responsáveis pela geração de espécies reativas de oxigênio induzidas por metais em células cancerígenas¹.

Neste trabalho foi realizada a síntese e purificação da *feomelanina* a partir do Dopa e da cisteína, e foram medidas suas interações com o íon Cu(II), caracterizadas por ESI-MS, CHNS, IV, eletroquímica e estudos de equilíbrio.

Resultados e Discussão

A *feomelanina* foi sintetizada pelo método de Chedeke modificado² com rendimento de 85,38 %; e a seguir foi recristalizada em acetona a quente.

O CHNS: C 45,76%; H 4,30%; N 7,71%; S 16,03%; O 26,20%. O espectro de IV mostra a ausência das bandas em 2962 cm⁻¹ e 2082 cm⁻¹ relativas à ν N-H e ν C-H respectivamente da cisteína e apresenta uma banda em 1625 cm⁻¹ relativa a ν C=O do grupo carboxílico, e outra em 1740 cm⁻¹ referente a quinona-imina. A análise de ESI-MS (Figura 1) revela um fragmento em m/z = 536, referente a fragmentos com estruturas tricocromicas da melanina³, e uma perda de massa de 110 referente ao grupamento catecol. Também observa-se outras perdas referentes aos dímeros, trímeros e tetrâmeros.

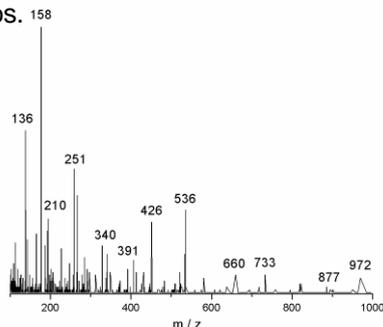


Figura 1. ESI-MS das *feomelaninas*.

A *feomelanina* livre apresenta dois processos redox, quinona/semi-quinona, semi-quinona/catecol: $E_{pc} = -0,376$ V e $E_{1/2} = 0,235$ V respectivamente.

35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

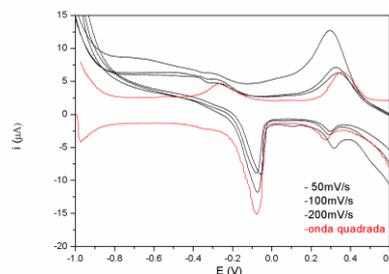


Figura 2. Voltamogramas cíclicos e de onda quadrada da *feomelanina*-Cu(II).

Já o complexo *feomelanina*-Cu(II) apresenta uma onda quasi-reversível $E_{1/2} = 0,306$ V [Cu(II)/Cu(I)] e outro com $E_{1/2} = -0,073$ V [quinona/catecol] sendo este deslocado anodicamente em relação a melanina livre, devido a estabilidade da interação com o centro metálico (Figura 2).

A partir dos dados da titulação potenciométrica do sistema *feomelanina*-Cu(II), foram calculadas as constantes de todas as interações detectadas e geradas as curvas de distribuição das interações (Figura 3).

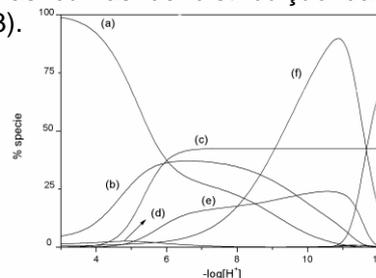


Figura 3. Curvas de distribuição das interações e logK (a) [CuAc]⁺ = 8,56; (b) [CuQI]⁺ = 10,30; (c) [Cu(QI)₂] = 5,21; (d) [Cu(tiol)]⁺ = 2,43; (e) [Cu(cat)] = 18,19; (f) [Cu(cat)₂] = 10,82. Onde Ac = Acetato; QI = Quinona-imina e Cat = Catecol.

Conclusões

A *feomelanina* foi sintetizada e caracterizada com sucesso e suas interações com Cu(II) detectadas.

Agradecimentos

Ao CNPq e ao DQ UFSC.

¹ Farmer, Patrick J. et al. *Pigment Cell Research*. **2003**, 16, 273-279.

² Deibel, R. M. B.; Chedeke, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 25, 7306-7309.

³ Simon, John D.; Goldsmith, Michael R.; Hong, Lian; Kempf, Valerie R.; McGuckin, Laura E. L.; Ye, Tong; Zuber, Gerard. *Photochemistry and Photobiology*. **2006**, 82, 318-323.