

Síntese, Caracterização e Reatividade de Novos Antioxidantes Bioconjugados: Ésteres Fenólicos de Carotenóides

Thiago Bueno Ruiz Papa¹ (PG), Daniel Rodrigues Cardoso¹ (PQ)*

¹Universidade de São Paulo- Instituto de Química de São Carlos, Av. Trabalhador São Carlense, 400, São Carlos, SP.
drcardoso@iqsc.usp.br

Palavras Chave: Carotenóides, ácidos fenólicos, antioxidantes bioconjugados, oxigênio singlete

Introdução

A oxidação deteriorativa de alimentos envolve a oxidação em ambas fases aquosa e lipídica. A formação de radicais é o evento primário que ocorre priori ao progresso da oxidação e está comumente associado a eventos na fase aquosa. A oxidação lipídica frequentemente é investigada em alimentos e sistemas biológicos separadamente, e a proteção antioxidante avaliada somente na fase lipídica. Entretanto, a oxidação de proteínas têm recebido crescente atenção e aparentemente antioxidantes que protegem lipídeos não necessariamente protegem proteínas de dano oxidativo. Um futuro progresso na proteção de alimentos quanto a oxidação origina de uma abordagem holística dos processos químicos envolvidos nas reações de escurecimento não enzimático, oxidação de proteínas e lipídeos e o envolvimento de modelagem cinética e desenho de antioxidantes de ação em ambas as fases lipídica e aquosa. Atualmente uma classificação 2-D de antioxidantes promoveu um melhor entendimento do papel dos carotenóides na proteção de sistemas biológicos e alimentos, e uma proteção ótima aparenta estar dependente de um balanço entre antioxidantes e antirredutores. Desta forma o trabalho apresenta a síntese, caracterização (volamtria cíclica, UV-vis, FT-IR, ESI-MS e RMN) e avaliação das propriedades antioxidantes de bioconjugados (carotenóides-compostos fenólicos) de dupla ação (antioxidantes/antirredutores) em sistemas modelo para proteção de proteínas e lipídeos frente a espécies oxidantes relevantes em alimentos e sistemas biológicos.

Resultados e Discussão

Foram investigadas várias rotas para a síntese dos ésteres bioconjugados da astaxantina com os ácidos cinâmicos, porém a única rota em que o produto foi obtido está ilustrada na Figura 1, que se trata da esterificação via cloreto de ácido, a qual gerou o composto desejado com rendimento de 80%.

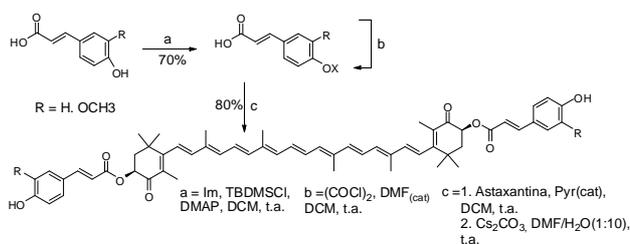


Figura 1. Síntese dos antioxidantes biconjugados de astaxantina com os ácidos fenólicos

Os compostos sintetizados foram caracterizados e sua reatividade frente ao radical 1-hidroxi-etila (HER) e ao oxigênio singlete (1O_2) avaliadas através de técnicas de cinética rápida, Tabela 1.

Tabela 1. Constantes de velocidade de segunda-ordem para a desativação de 1O_2 e redução/captação do radical HER.

	1O_2 $k_2(10^{10} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	Radical 1-hidroxi-etila $k_2'(10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
1*	1,58 ± 0,09	1,68 ± 0,1
2**	1,72 ± 0,06	0,487 ± 0,03
3***	-	0,164 ± 0,03
Astaxantina	0,12 ± 0,006	0,179 ± 0,02
Ac. p-cumarico	~ 0,0001	-
Ac. ferúlico	~ 0,0001	0,0179 ± 0,002

* Éster astaxantina-ác.ferúlico;

** Éster astaxantina-ác. p-cumárico

*** Astaxantina:ác. ferúlico (1:2)

Conclusões

É claramente observado que os ésteres bioconjugados apresentam-se 1 ordem de grandeza mais reativos que seus precursores mesmo que presentes individualmente na proporção estequiométrica de 1:2 ilustrando que o efeito observado não é simplesmente aditivo (sinérgico). No momento estão sendo realizados experimentos com a finalidade de melhor compreender a maior eficiência dos antioxidantes bioconjugados em comparação com seus precursores livres bem como cálculos teóricos por DFT.

Agradecimentos

CAPES e FAPESP (2011/51555-7).

Santos, S.; Graça, J. *Holzforchung*, **2006**, 60, 171-177

Almeida, N.E.C. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2011**, 59, 4183-4191