

Formação de espécies reativas de oxigênio por desferrioxamatos metálicos.

Thiago N. R. de Andrade^{1*} (PG), Breno P. Espósito¹ (PQ)

¹ Universidade de São Paulo, Instituto de Química, São Paulo, SP, Brasil (* trosati@iq.usp.br)

Palavras Chave: desferrioxamina, ERO's, metais de transição.

Introdução

Espécies reativas de oxigênio (ERO) são uma das principais causas de estresse oxidativo em células¹. Porém, as formações dessas ERO's podem ter grande importância industrial (reações de oxidação orgânica) e médica (terapia fotodinâmica).

Trabalhos prévios do grupo indicam que o complexo Mn(III) desferrioxamina B (dfb), Mn(dfb), oxida a sonda fluorimétrica dihidrorodamina (DHR)².

No presente trabalho foram feitas a síntese e caracterização espectroeletróquímica dos complexos entre Mn(III), Fe, Co(II), Co(III), Cu e Ni com dfb além da avaliação do potencial pró-oxidante desses complexos frente à sonda fluorimétrica DHR, e o estudo do efeito da concentração de oxigênio e da irradiação sobre essa reação.

Resultados e Discussão

Os complexos foram sintetizados e caracterizados por métodos da literatura.

A oxidação da sonda DHR promovida pelos complexos foi acompanhada fluorimetricamente a temperatura ambiente, pH 7,4, na presença ou ausência de oxigênio dissolvido, com ou sem irradiação, em um leitor de microplacas com $\lambda_{excitação}/\lambda_{emissão} = 485/515$ nm em intervalos de 1 minuto durante 40 minutos.^{3,4}

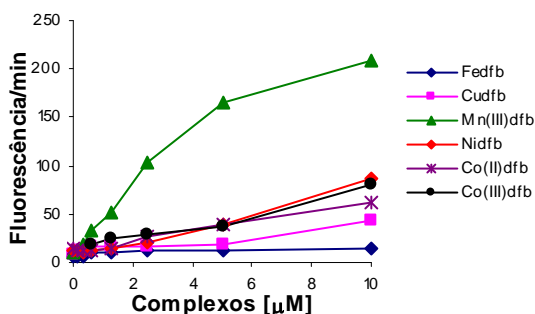


Figura 1. Taxa de fluorescência dos complexos.

O complexo Mn(dfb) apresentou elevada taxa de oxidação a baixas concentrações, indicando que o ligante dfb consegue estabilizar o altamente oxidante (mas pouco estável) Mn^{3+} com potencial adequado para a oxidação da DHR, que pode ter implicações para a oxidação de moléculas orgânicas e/ou biológicas. Outros complexos apresentaram com-

portamento semelhante, porém apenas em altas concentrações, como os derivados de Ni e Co(III) (Figura 1).

O efeito da oxigenação do tampão e da iluminação na oxidação da DHR pelo complexo Mn(dfb) é mostrado na Figura 2, como exemplo do observado para todos os complexos.

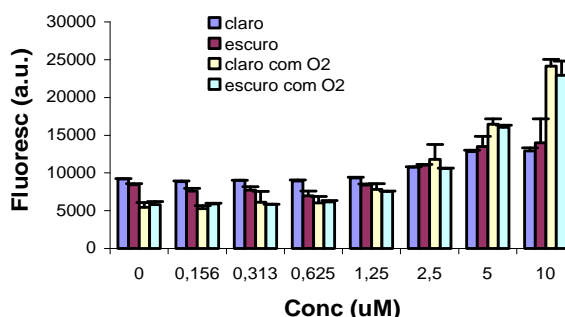


Figura 2. Influência da irradiação e da concentração de oxigênio na fluorescência da DHR frente ao complexo Mn(dfb).

O processo não aparenta ser fotocatalisado, mas depende da concentração de oxigênio, para todos os desferrioxamatos estudados.

Conclusões

O complexo entre Mn(III) e dfb apresentou a maior atividade pró-oxidante dentre todos os derivados metálicos estudados. A reação de oxidação desses complexos, quando observada, não depende da irradiação, mas sim da concentração de oxigênio dissolvido. A natureza da espécie oxidante está sendo investigada.

Agradecimentos

CNPq, Capes e FAPESP

¹ Francisco, A. M.; et al. *Redox Report*. 2010, 15, 185-190.

² Arndt, A. *Síntese, caracterização e estudo da ação neurotóxica de complexos de manganês(III) em Danio rerio*. MSc, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

³ Espósito, B.P., et al., *Blood*, 2003. 102(7): p. 2670-2677.

⁴ Espósito, B.P., et al., *European Journal of Clinical Investigation*, 2002. 32: p. 42-49.