

PRINCÍPIOS BÁSICOS DE **BIOELECTROQUÍMICA**

Victor C. Diculescu

Faculdade de Ciências e Tecnologia, Departamento de Química,
Universidade de Coimbra

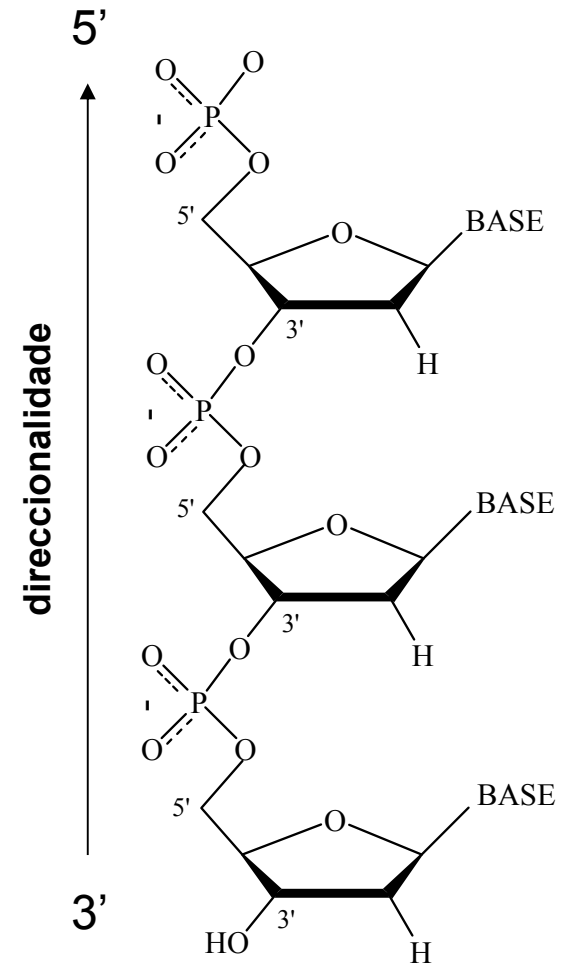
INTRODUÇÃO

O ÁCIDO DESOXI-RIBONUCLEICO (DNA)

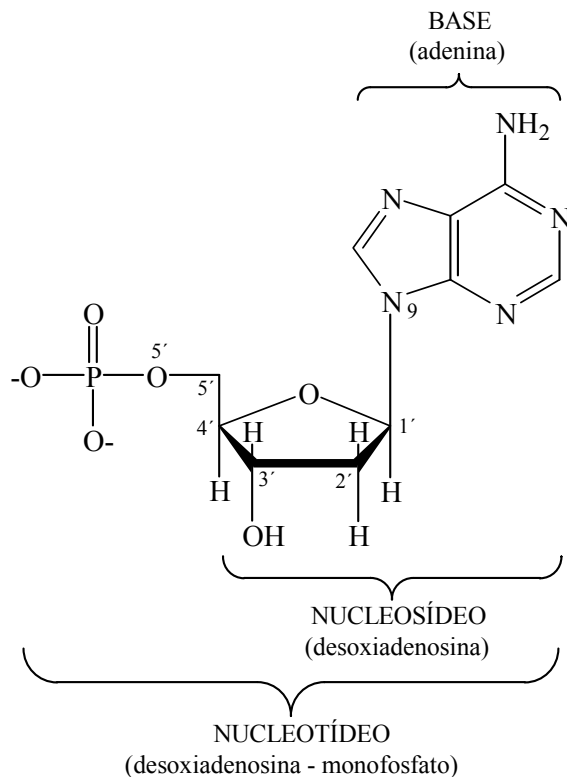
Representação da hélice dupla



Estrutura química de uma cadeia

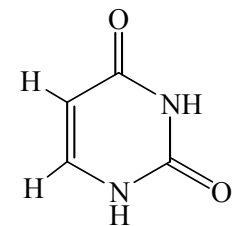
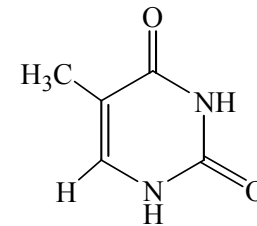
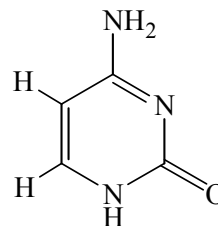
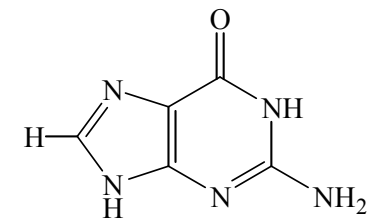
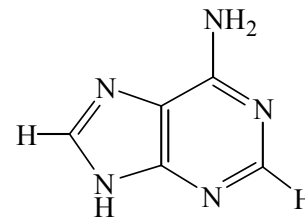


O ÁCIDO DESOXI-RIBONUCÉLICO (DNA) - Estrutura primária



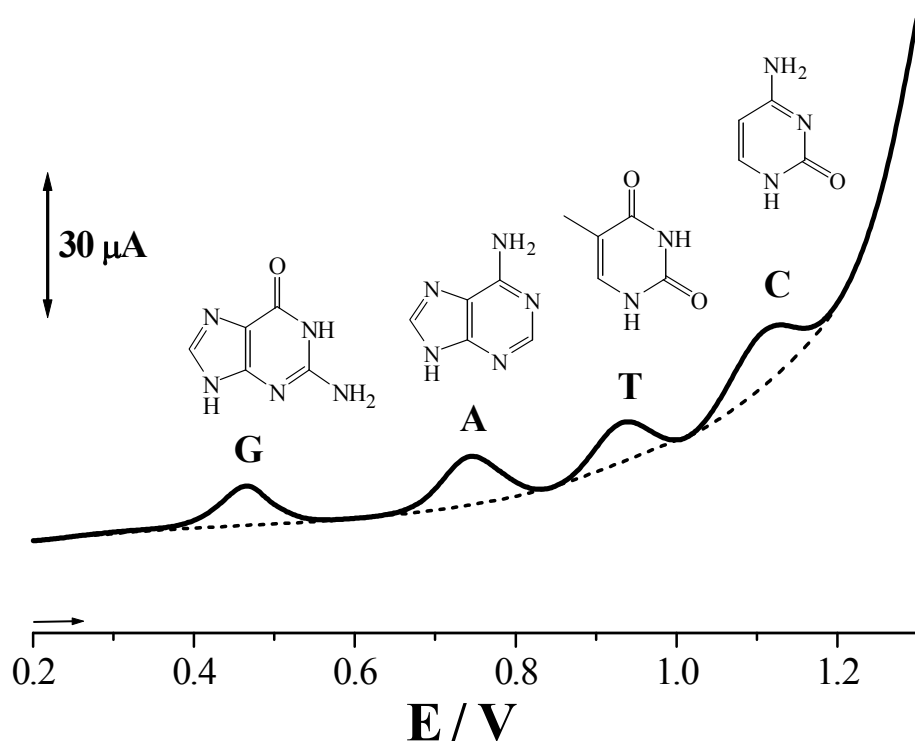
A) Exemplo de nucleotídeo: a base-adenina, o nucleosídeo-desoxiadenosina e o nucleotídeo-adenosina monofosfato; **B)** estrutura química das bases do DNA.

O ácido desoxiribonucleico (DNA) e o ácido ribonucleico (RNA) são polímeros lineares, constituídos por unidades monoméricas denominadas nucleotídeos. Tanto o DNA como o RNA são formados por apenas quatro nucleotídeos diferentes. Cada nucleotídeo é composto por três fragmentos moleculares: um grupo fosfato, um açúcar e uma base.

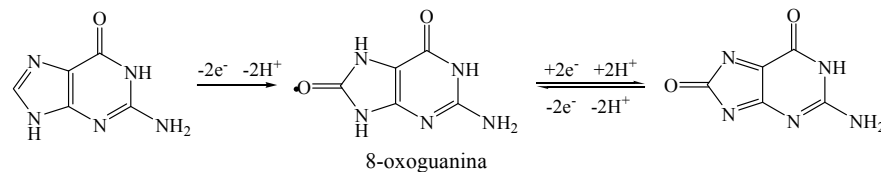


O ÁCIDO DESOXI-RIBONUCÉLICO (DNA) – Oxidação das bases

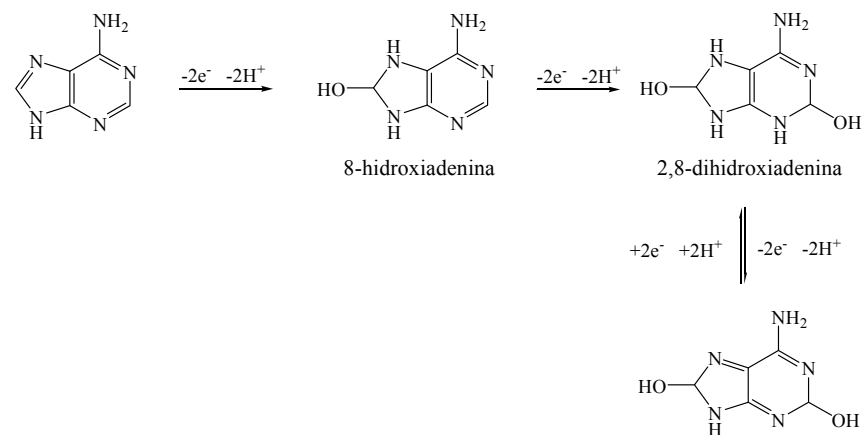
Em condições experimentais específicas é possível detectar a oxidação das quatro bases do DNA. A oxidação das bases pirimidínicas ocorre para potenciais mais elevados do que as purínicas. Para uma mesma concentração, as bases purínicas originam sinais electroquímicos de maior intensidade e por esta razão o estudo da electrooxidação do DNA em eléctrodos de carbono tem sido direccionado para a detecção da oxidação da G e A.



GUANINA



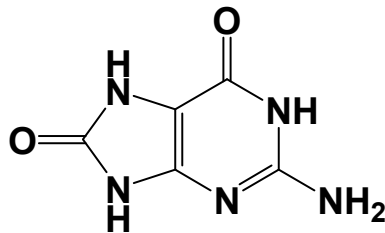
ADENINA



IN VIVO:

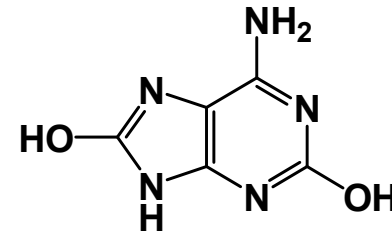
DNA { INTERACÇÃO COM CANCERÍGENOS (ROS, RNS, etc.) → DANOS OXIDATIVOS
MUTAÇÕES PONTUAIS → CANCRO

8-oxoguanina



substituições G → T e
C → A

2,8-dihidroxiadenina



Outros danos causados pela oxidação das bases:

5-formiluracil

5-hidroxicitosina

5,6-dihidroxitimina

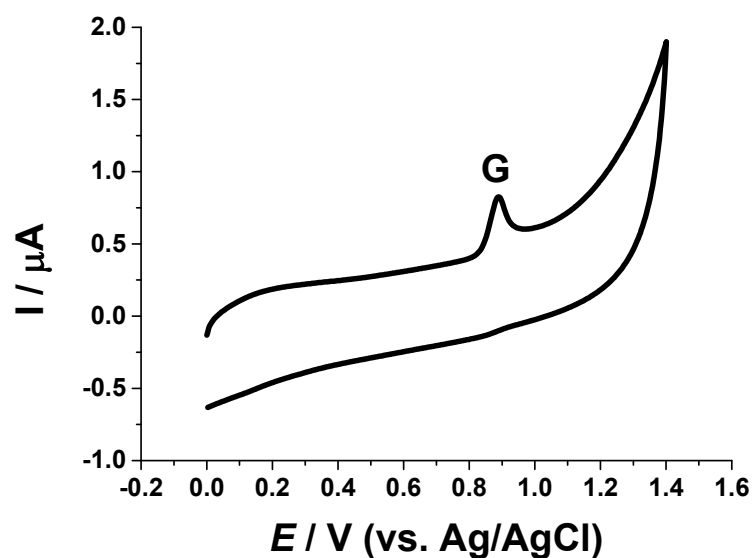
PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E RESULTADOS

ESTUDO ELECTROQUÍMICO DA GUANINA (G)

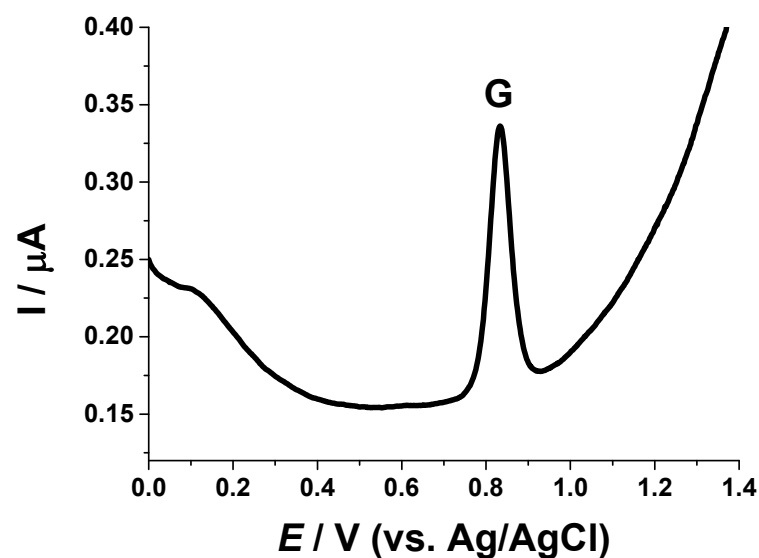
10 μM G em tampao acetato 0.1 M pH = 4.5

electrodo de carbono vitreo (GCE)

Voltametria ciclica



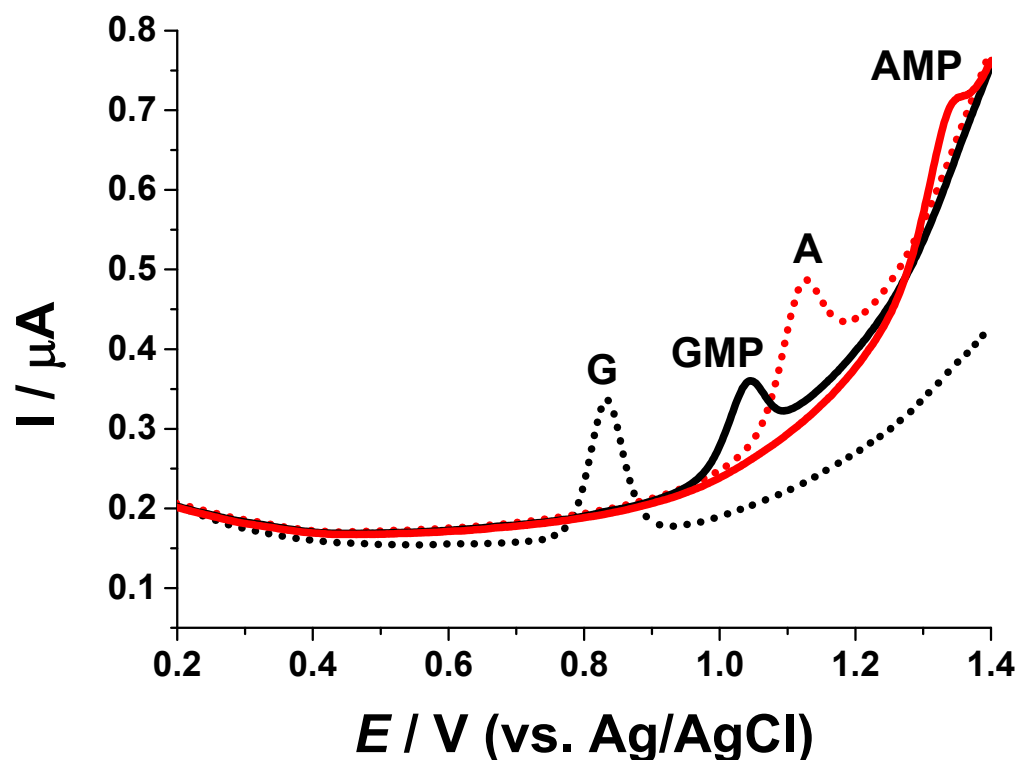
Voltametria de impulso diferencial



Voltametria de impulso diferencial (DPV) apresenta maior sensibilidade para a detecção das bases de DNA

ESTUDO ELECTROQUÍMICO DAS BASES DE DNA

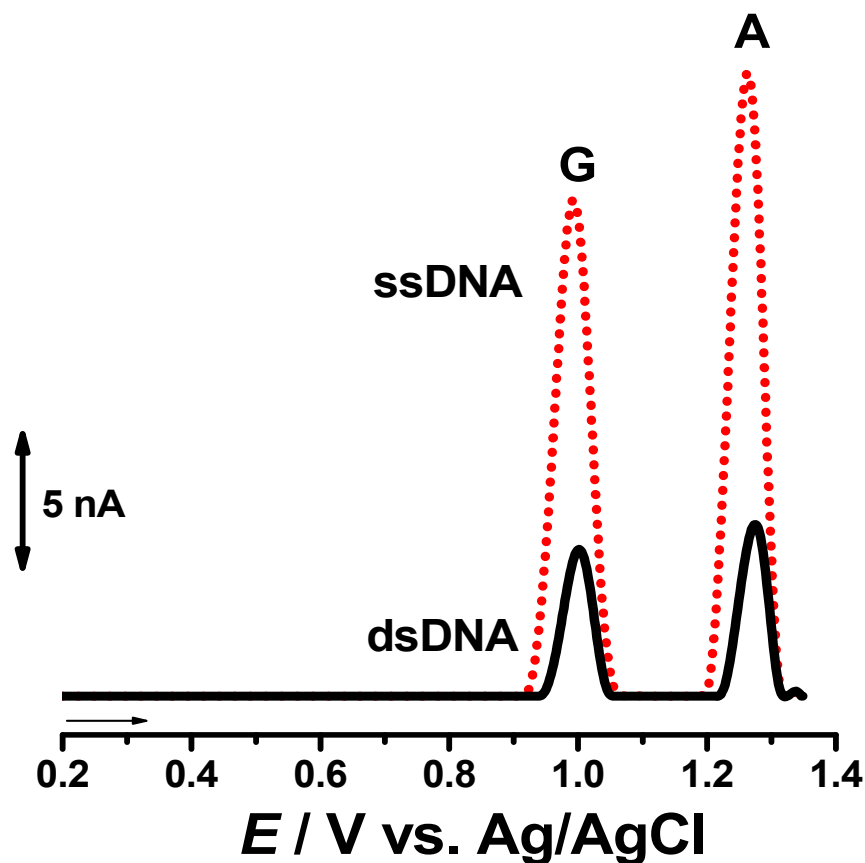
- DPV em 10 μM guanina (G), adenina (A), guanosina-monofosfato (GMP) e adenosina-monofosfato (AMP)
 - ' tampão acetato 0.1 M pH = 4.5.
- eléctrodo de carbono vitreo (GCE)



Verificar que as bases são oxidadas em potenciais diferentes e que a presença do grupo fosfato-açúcar torna a sua oxidação mais difícil

ESTUDO ELECTROQUÍMICO DO DNA

DPV em $50 \mu\text{g mL}^{-1}$ DNA de dupla helice (dsDNA) e de cadeias simples (ssDNA)
em tampão acetato 0.1 M $\text{pH} = 4.5$.



Verificar que a oxidação de dsDNA é mais difícil que a do ssDNA devido à maior dificuldade das bases purínicas em se oxidarem no interior da dupla hélice rígida, quando comparada com a oxidação de polinucleotídeos de cadeia simples.