

Introdução

O licopeno é um carotenóide lipossolúvel composto por onze ligações duplas conjugadas, todas arranjadas linearmente na configuração *trans*, e duas ligações duplas não conjugadas localizadas na extremidade da cadeia carbônica da molécula. É considerado o carotenóide de maior eficiência na supressão do oxigênio singlete (1O_2) uma forma reativa de oxigênio, sendo considerado um antioxidante poderoso. É encontrado principalmente em frutas de coloração avermelhada, como o tomate e seus produtos derivados.

O oxigênio singlete

OXIGÊNIO SINGLETE

O oxigênio molecular, em seu estado fundamental, possui dois elétrons com spins paralelos que ocupam dois orbitais π^* de mesma energia e é denominado como oxigênio tripleto - $^3\Sigma_g^-$. A distribuição dos elétrons neste caso segue perfeitamente a regra de Hund (regra de conservação do spin).

O oxigênio singlete é uma forma mais reativa conhecida do oxigênio. Ele possui dois elétrons de spins opostos no orbital π^* , que faz com que a regra de Hund seja ferida. Dois estados do oxigênio singlete são conhecidos (Tabela 1): $^1\Delta_g$ e $^1\Sigma_g^+$. Para sistemas biológicos, o primeiro estado excitado é o que apresenta relevância em decorrência da sua estabilidade e será denotado por 1O_2 .

Estado	Orbitais π^*	Energia (kcal/mol)	Tempo de vida (s)
$^1\Sigma_g^+$	$\uparrow \downarrow$	37,5	10^{-11}
$^1\Delta_g$	$\uparrow \uparrow$	22,5	10^{-6}
$^3\Sigma_g^-$	$\uparrow \uparrow$		

Tabela 1 – Distribuição eletrônica nos orbitais moleculares (π^*) do oxigênio no estado excitado singlete ($^1\Delta_g$, $^1\Sigma_g^+$) e no estado fundamental tripleto ($^3\Sigma_g^-$). Fonte: Ronsein, Miyamoto, Bechara e Di Mascio(1)

ORIGEM DO OXIGÊNIO SINGLETE EM MEIO BIOLÓGICO

Em meio biológico, a geração de 1O_2 tem sido evidenciada por reações que envolvem enzimas como as peroxidases, tais como lactoperoxidase, mieloperoxidase, cloroperoxidase e peroxidase de raiz forte. Outras evidências também foram relatadas na fagocitose, na reação do ozônio (O_3) com biomoléculas e no processo de lipoperoxidação.

REAÇÕES QUÍMICAS DO OXIGÊNIO SINGLETE

Algumas das reações químicas do 1O_2 são: adição a dienos conjugados (fig.1a), adição 1,3 a uma dupla conjugação (fig.1b), adição a alcenos substituídos por grupos contendo nitrogênio ou enxofre (fig.1c). Os produtos destas reações são, respectivamente, endoperóxidos, hidroperóxidos.

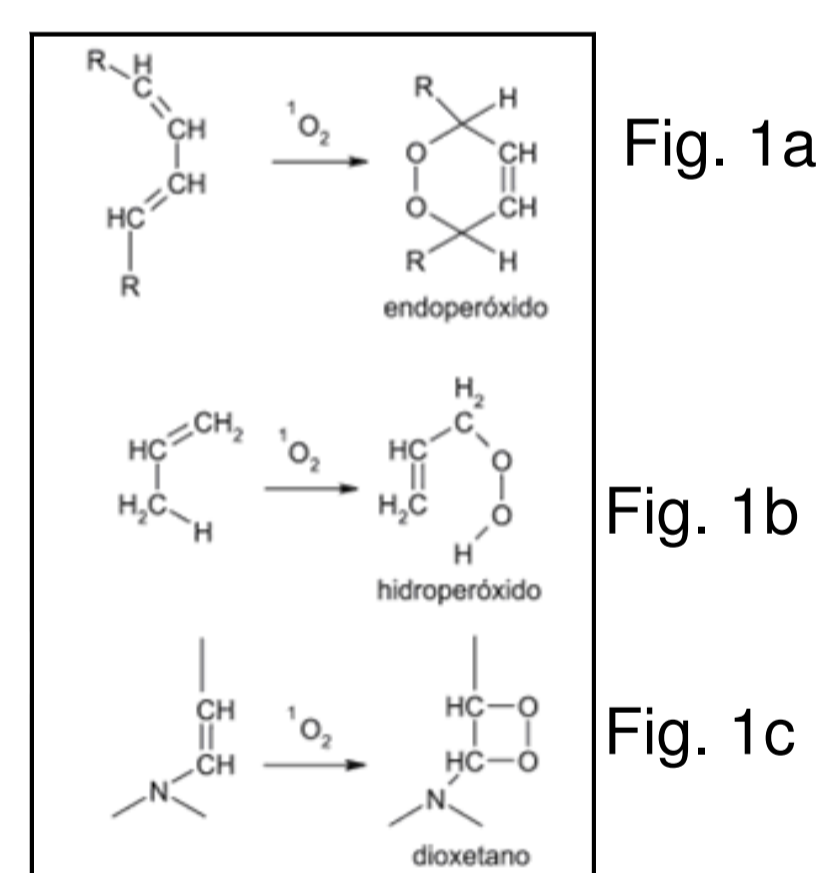
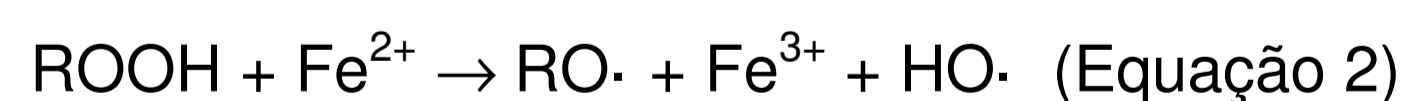
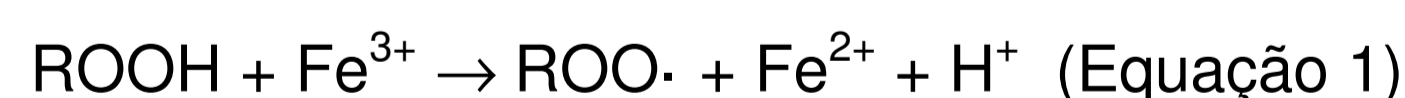


Figura 1. Fonte: Ronsein, Miyamoto, Bechara e Di Mascio (1)

DANOS CAUSADOS PELO OXIGÊNIO SINGLETE

Estudos *in vitro* demonstram que o 1O_2 pode danificar biomoléculas como lipídeos, proteínas, aminoácidos, ácidos nucleicos e tióis (1). Os danos podem se propagar a outras biomoléculas, devido a formação de radicais peroxila (eq.1) e alcoxila (eq.2) a partir do hidroperóxido:



O licopeno e sua função desativante do oxigênio singlete

Os carotenóides apresentam a capacidade de desativar o oxigênio singlete. Di Mascio, Kaiser e Sies mostraram que, dentre os carotenóides, o licopeno possui a maior constante de desativação (Kq) de oxigênio singlete (2).

MOLECULA	Kq ($10^9 \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
Licopeno	31
γ -Caroteno	25
Astaxanthin	24
Cantaxanthin	21
α -Caroteno	19
β -Caroteno	14

A desativação do 1O_2 pelos carotenóides ocorre por vias físicas e químicas, sendo as vias físicas predominantes (99,05%) (3).

A desativação física envolve a transferência de energia do 1O_2 para o carotenóide, gerando O_2 no estado fundamental e carotenóide no estado tripleto excitado. A energia absorvida pelo carotenóide é dissipada por vibrações e rotações e as interações destas com o meio circundante. O carotenóide permanece intacto no final do processo, estando apto para novas desativações.

A capacidade desativante do carotenóide depende do número de duplas ligações conjugadas e dos grupos terminais do carotenóide. O licopeno possui 11 duplas ligações conjugadas (fig.2), enquanto o β -caroteno possui 9. O licopeno possui duas duplas ligações não conjugadas nas terminações, enquanto o β -caroteno possui um anel cíclico.



Figura 2. Estrutura do licopeno

O licopeno é ainda o melhor protetor das células contra ações fotodinâmicas (3), seguido pelo astaxanthin e o β -caroteno. Ele ainda tem um papel de supressor de radicais peroxila.

O licopeno no organismo

FONTES DE LICOPENO E ABSORÇÃO PELO ORGANISMO

Algumas fontes de licopeno na dieta humana são: tomate e derivados, melancia, goiaba e toronja rosa. A maior fonte de licopeno é o tomate, com cerca 30 mg licopeno/kg. As variedades amarelas de tomate possuem menores concentrações, cerca de 5 mg/kg, enquanto as mais vermelhas, cerca de 50 mg/kg (Stahl).

Após a ingestão, o licopeno vai para o intestino delgado e é incorporado às micelas formadas por lipídeos e ácidos biliares. Ele é absorvido então pelas células das mucosas intestinais e depois incorporado nas lipoproteínas, especificamente no quilomícron e VLDS, e posteriormente no LDL. O maior transportador de licopenos e betacarotenos é o LDL.

No entanto, ingestões pontuais de grandes quantidades de suco de tomate *in natura* não aumentam o nível de licopeno no plasma. Aumentos no nível plasmático só foram observados após quatro semanas de ingestões diárias de suco de tomate. Quando o suco é do tipo processado, no entanto, observou-se aumento significativo do nível de licopeno no plasma. O suco de tomate fervido durante uma hora em óleo de milho aumenta a absorvidade do licopeno pelo organismo.

A importância do licopeno também pode ser observada pela sua concentração no plasma (Tabela 3)

CAROTENÓIDE	NÍVEL NO PLASMA (nmol/ml)
Licopen	$0,47 \pm 0,26$
Lutein and zeaxanthin	$0,33 \pm 0,11$
β -Carotene	$0,33 \pm 0,12$
β -Cryptoxanthin	$0,21 \pm 0,06$
α -Carotene	$0,08 \pm 0,02$

Tabela 3. Fonte: Adaptado de Stahl e Sies (3)

POTENCIAIS BENEFÍCIOS À SAÚDE

Estudos sugerem uma relação entre o licopeno e a diminuição de risco de câncer de próstata (3). Reporta-se também diminuição de níveis de licopeno no plasma em pacientes com câncer de bexiga (3). O licopeno, junto com outros carotenóides, oferece para a pele função protetora contra raios UV (3).

Conclusão

A função anti-oxidante do licopeno, sobretudo em relação ao oxigênio singlete, o torna um importante composto dentro do organismo. O licopeno se mostrou um desativante de 1O_2 mais eficaz que o β -caroteno e outros compostos. A desativação ocorre principalmente por via física, pela transferência de energia do 1O_2 para o licopeno, e deste para o meio circundante, por intermédio de vibrações e rotações. Essa capacidade anti-oxidante confere ao licopeno a capacidade protetora ao sistema biológico.

Referências

- Ronsein, G.; Miyamoto, S.; Bechara, E.; Di Mascio, P.; *Química Nova*, **2006**, Vol. 29, No. 3, 563-568.
- Di Mascio, P.; Kaiser S.; Sies, H.; *Archives of Biochemistry and Biophysics*, **1989**, Vol.274, No. 2, 532-538.
- Stahl, W.; Sies, H.; *Archives of Biochemistry and Biophysics*, **1996**, Vol. 386, 1-9.