ERRATA

Aluna: Miriam Uemi

Tese de Doutorado

Programa de Pós-Graduação em Bioquímica

Título: Geração química de oxigênio-17 molecular no estado singlete, $^{17}\text{O}_2 (^1\Delta_g)$, e estudos de lesões em ácidos graxos, colesterol e guanina por espectrometria de ressonância magnética nuclear, massa e luminescência.

Palavras Chaves: Endoperóxidos ^{17}O , oxigênio molecular singlete, fotossensibilização, colesterol, espectroscopia de ressonância magnética nuclear, espectrometria de massa, quimiluminescência.

Keywords: 17-Labeled Endoperoxides, singlet molecular oxygen, photosensitization, cholesterol, nuclear magnetic resonance spectroscopy, mass spectrometry, chemiluminescence.

Substituição de termos utilizados

- HMQC: **H**eteronuclear **M**ultiple **Q**uantum **C**oherence
- HSQC: **H**eteronuclear **S**ingle **Q**uantum **C**oherence
- Espectrometria de ressonância magnética nuclear **por** Espectroscopia de ressonância magnética nuclear
- DEPT135
- HETCORR
- Íon pseudomoléculas **por** molécula protonada
- Legenda dos espectros de massa: m/z **por** m/z .
- Perda de molécula neutra de 116 u.m.a. correspondente a desoxirribose **por** perda da porção da molécula de desoxirribose (págs 105 e 107 e figuras 4.18, 4.21, 4.22 e 4.24).

Página	Substituição
02	...diferenciam-se entre si quanto a reatividade e destino.
04	Correção ortográfica: substituir deletérious por deletérios
05	...desenvolvimento tecnológico com o surgimento de equipamento...

08	<p>Reação 7</p>
10	Correção ortográfica: substituir fototoexcitação por fotoexcitação
26	Substituição de pressão zero por pressão baixa
41	Esquema 1.4: estruturas dos compostos 7 α ChOOH e 7 β ChOOH estão invertidos.
42	Correção ortográfica: substituir composots por compostos
43	<p>Esquema 1.6: ângulo da carbonila está errado e deve ser corrigido para:</p>
45	Correção ortográfica: substituir Kranovsky por Krasnovsky
53	...cinética de emissão monomolecular do $^1\text{O}_2$...
65	3.3.7 Reação de síntese dos hidroperóxidos dos ácidos graxos oleico e linoleico
67	Item 3.3.7.3 ...eluído com 95% de metanol e 5% de água sob fluxo de 100 $\mu\text{L}/\text{min}$.
95	O endoperóxido 9,10-defenilantraceno (DPA- $^{17}\text{O}_2$) isotopicamente marcado com oxigênio-17 foi sintetizado por reação de fotossensibilização
110	Correção ortográfica: substituir espetros por espectros
114	...(esquema4.6) (Frankel, 1985).
115	Substituição de símbolos da figura 4.26: ♣por **; ♠ por # e ♥ por *
117	...correspondem à molécula desprotonada...
125	Figura 4.34: Na estrutura do 6 β ChOOH, o grupo OOH deve estar para cima.
128	Figura 4.37: notação do pico m/z 369 corresponde a $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}+\text{H}]^+$
131	...para região de blindagem devido à perda da dupla ligação.
138	Correção: repetição de palavra emissão
141	Correção: repetição de palavra descritas
149	Estudos de ozonização do colesterol foram estabelecidos por Gulmulka et al... Figura 4.54: ângulo da carbonila está errado e deve se corrigido conforme a estrutura da página 43.
150	...(esquema 1.6) e a hidrazona originária do aldeído DHPNChAld (esquema 1.6).....à formação da hidrazona DHPNChAld (esquema 1.6) e apresenta.....
151	4.8.2 Reação de fotossensibilização do colesterol

155	...(reação 4.3) como observado na figura 4.59, esquema 4.8.
156	Esquema 4.8: ângulo da estrutura da carbonila do Csec está errado e deve ser a mesma estrutura da página 43.
159	Os dados obtidos por esta análise permitiu comprovar que núcleos que.... Correção ortográfica: substituir fotossensibilização por fotossensibilização
161	...íon desprotonado $[LA^{17}O^{17}OH-H]^-$, além....
163	...o processo de peroxidação lipídica, como por exemplo o 1O_2 e carbonilas...
166	...se decompõe gerando a 7ChCeto, 7ChOH e 5ChOH (esquema 5.2).
167	<p>Substituir Esquema 5.2 pela abaixo:</p> <p>The diagram illustrates the decomposition of two cholesterol hydroperoxide radicals. On the left, 7ChOO• and 5ChOO• are shown. Arrows indicate their conversion into various products. 7ChOO• leads to 7ChOH and 7ChCeto. 5ChOO• leads to 5ChOH and 7ChCeto. A red starburst labeled 1O_2 is also shown, indicating the formation of singlet oxygen. The structures are labeled with C₈H₁₇ and OH groups.</p>
171	Figura 5.1: ângulo da estrutura da carbonila do Csec está errado e deve ser a mesma estrutura da página 43.

Referências Bibliográficas

- Em todas as referências, considerar apenas a primeira página;
- Kasperczyk, S., Birkner, E., Kasperczyk, A., Kasperczyk, J., (2005). Lipids, lipid peroxidation and 7-ketocholesterol in workers exposed to lead, *Human Exper. Toxicol.*, 24, 287.
- Miyamoto, S., Martinez, G.R., Rettori, D., Augusto, O., Medeiros, M.H.G., Di Mascio, P., (2006). Linoleic acid hydroperoxide reacts with hypochlorous acid generating peroxy radical intermediates and singlet oxygen, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 103, 293.

Substituição de tabelas

Tabela 4.2 Deslocamentos químicos dos hidrogênios e carbonos de DHPN e DHPN^xO^xO adquiridos em D₂O a 7°C.

Posição	Deslocamento químico de ¹ H		Deslocamento químico de ¹³ C	
	DHPN ^x O ^x O	DHPN	DHPN ^x O ^x O	DHPN
	δ (ppm)	δ (ppm)/J(Hz)	δ (ppm)	δ (ppm)
a	7,32-7,26 (m)	7,99-7,97 (m)	120,5	124,4
b	7,24-7,18 (m)	7,46-7,44 (m)	127,2	126,1
c	6,79 (s)	7,12 (s)	137,5	126,1
d´	2,62-2,55 (m)	3,21-3,16 (m)	25,2	28,4
d"	2,51-2,46 (m)	3,21-3,16 (m)	25,2	28,4
e	2,44-2,39 (m)	2,49 (t)/7,5	29,5	36,7
g´	3,23-3,18 (m)	2,96-2,84 (m)	41,5	41,7
g"	3,11-3,05 (m)	2,96-2,84 (m)	41,5	41,7
h	3,70-3,62 (m)	3,30-3,26 (m)	70,0	70,3
i´	3,47-3,44 (m)	3,08 (dd)/11,8; 3,5	63,0	63,2
i"	3,37-3,34 (m)	2,96-2,91 (m)	63,0	63,2
j	-	-	80,9	135,3
k	-	-	139,2	131,8
C=O	-	-	175,4	176,1

m=multipleteo, s= singleto, dd=duplo dubleto.

Tabela 4.3 Deslocamentos químicos dos hidrogênios e carbonos de EAS e EAS^xO^xO adquiridos em D₂O a 37 °C. (t=tripleto, m=multipleteo).

Posição	Deslocamento químico de ¹ H		Deslocamento químico de ¹³ C	
	EAS	EAS ^x O ^x O	EAS	EAS ^x O ^x O
	δ (ppm)/J (Hz)	δ (ppm)/J(Hz)	δ (ppm)	δ (ppm)
a	8,45-8,43 (m)	7,37-7,36 (m)	124,8	121,5
b	7,73-7,71 (m)	7,27 (m)	126,0	127,9
c	4,03 (t)/7,6	3,08 (t)/7,2	27,3	27,7
d	4,43 (t)/7,4	4,47 (t)/7,2	68,5	64,0
e	-	-	128,8	81,5
f	-	-	129,5	139,1

Tabela 4.4 Dados de deslocamento químico do DPA e DPA^xO^xO em CDCl₃, adquirido a 37°C. x: isótopos de oxigênio.

Posição	Deslocamento químico de ¹ H		Deslocamento químico de ¹³ C	
	DPA	DPA ^x O ^x O	DPA	DPA ^x O ^x O
	δ (ppm)	δ (ppm)	δ (ppm)	δ (ppm)
a	7,71-7,67 (m)	7,14-7,07 (m)	127,0	128,3
b	7,33-7,29 (m)	7,14-7,07 (m)	125,0	123,5
c	7,48-7,46 (m)	7,64-7,61 (m)	127,5	128,2
d	7,60-7,57 (m)	7,56-7,52 (m)	128,4	128,3
e	7,55-7,51 (m)	7,47-7,44 (m)	131,4	127,6
f	-	-	139,2	133,1
g	-	-	137,2	84,1
h	-	-	130,0	140,4

m=múltiplo

Tabela 4.5 Deslocamentos químicos dos hidrogênios do ácido oleico (OA) e dos hidroperóxidos 9-OA^{OOH} e 10-OA^{OOH} adquiridos em CDCl₃ a 25 °C.

Posição	Deslocamento Químico de ¹ H		
	OA	9-OA ^{OOH}	10-OA ^{OOH}
	δ (ppm)/J(Hz)	δ (ppm)/J (Hz)	δ (ppm)/J (Hz)
1	-	-	-
2	2,35 (t)/7,5	2,35 (td)/7,5; 3,4	2,35 (td)/7,5; 3,4
3	1,66-1,60 (m)	1,46-1,37 (m)	1,46-1,37 (m)
4	1,38-1,21 (m)	1,46-1,26 (m)	1,46-1,26 (m)
5	1,38-1,21 (m)	1,46-1,26 (m)	1,46-1,26 (m)
6	1,38-1,21 (m)	1,46-1,26 (m)	1,46-1,26 (m)
7	1,38-1,21 (m)	1,46-1,26 (m)	2,10-2,05 (m)
8	2,06-1,95 (m)	1,67-1,60 (m)	5,78-5,70 (m)
9	5,37-5,32 (m)	4,26 (q)/6,7	5,39-5,33 (m)
10	5,37-5,32 (m)	5,39-5,33 (m)	4,26 (q)/6,7
11	2,06-1,95 (m)	5,78-5,70 (m)	1,67-1,60 (m)

12	1,38-1,21 (m)	2,10-2,05 (m)	1,46-1,26 (m)
13	1,38-1,21 (m)	1,46-1,26 (m)	1,46-1,26 (m)
14	1,38-1,21 (m)	1,46-1,26 (m)	1,46-1,26 (m)
15	1,38-1,21 (m)	1,46-1,26 (m)	1,46-1,26 (m)
16	1,38-1,21 (m)	1,46-1,26 (m)	1,46-1,26 (m)
17	1,38-1,21 (m)	1,29-1,26 (m)	1,29-1,26 (m)
18	0,88 (t)/7,0	0,88 (dt)/7,1;2,5	0,88 (dt)/7,1;2,5
OH	10,75 (bl)	7,96 (bl)	7,96 (bl)

t=triplete, q= quarteto, m = multiplete, dt=duplo triplete, td= triplo dubleto, bl=banda larga

Tabela 4.7 Tabela com deslocamento químicos do ChAld adquiridos em C₆D₆ a 7 °C. (s)=singleto, (d)= dubleto, (dd)=duplo dubleto, (dt)=duplo triplete, (m)=multiplete.

Deslocamento químico

Posição	δ ¹ H (ppm)/J(Hz)	¹³ C
1	1,25-1,05 (m)	27.2
2	1,19-1,05 (m) (1H) 1,49-1,38 (m) (1H)	25.1
3	3,68-3,63 (m)	67.7
4	1,98-1,94 (m) (1H) 1,29-1,20 (m) (1H)	44.6
5	-	84.5
6	2,01 (dd)/9,0; 2,9	64.5
7	9,87 (d)/2,9	203.4
8	2,24-2,18 (dt)/11,4; 8,7	39.5
9	1,00-0,98 (m)	50.8
10	-	46.0
11	1,28-1,20 (m)	22.2
12	1,00-0,98 (m) (1H) 2,02-2,00 (m) (1H)	40.5
13	-	45.2
14	0,93-0,91 (m)	56.7
15	1,29-1,20 (m)	28.3
16	1,29-1,20 (m) (1H)	29.1

	1,88-1,81 (m) (1H)	
17	1,10-1,06 (m)	56.4
18	0,66 (s)	13.0
19	0,98 (s)	19.2
20	1,49-1,37 (m)	36.4
21	1,00 (d)/6,5	19.4
22	1,10-1,06 (m) (1H) 1,49-1,37 (m) (1H)	37.0
23	1,29-1,20 (m) (1H) 1,49-1,37 (m) (1H)	24.7
24	1,29-1,20 (m)	40.2
25	1,60-1,52 (m)	28.8
26	0,95 (d)/6,6	23.4
27	0,95 (d)/6,6	23.1

Anexo A2, página A-5: a atribuição dos hidrogênios i e h estão invertidos.

Súmula: Ocupação (1995-Atual).