

## Sintesi, reazioni fondamentali e struttura superossidi

Il superossido è l'anione  $O_2^-$ . Con un elettrone spaiato, lo ione superossido è un radicale libero e pertanto paramagnetico.



I superossidi, inoltre, compongono quella categoria di composti dell'ossigeno in cui quest'ultimo ha numero di ossidazione  $-1/2$  (cosa che comporta la carica totale di  $-1$  nell'anione sopraccitato). Un esempio di questi composti è  $KO_2$ , il superossido di potassio.

I sali  $CsO_2$ ,  $RbO_2$ , il  $KO_2$  e il  $NaO_2$  sono generati dalla reazione diretta dell' $O_2$  con i metalli alcalini. La distanza di legame dell' O-O nel  $O_2^-$  è  $1.33 \text{ \AA}$ , contro  $1.21 \text{ \AA}$  nel  $O_2$  e  $1.49 \text{ \AA}$  nel  $O_2^{2-}$ . La tendenza totale corrisponde ad una riduzione dell'ordine di legame da 2 ( $O_2$ ), a 1.5 ( $O_2^-$ ), per arrivare a 1 ( $O_2^{2-}$ ).

I superossidi sono composti in cui il numero di ossidazione è  $-1/2$ .

I sali alcalini di  $O_2^-$  sono di colore giallo-arancione e abbastanza stabili, a patto che siano mantenuti secchi. Circa la solubilità di questi sali in acqua, tuttavia, lo  $O_2^-$  sciolto si decompone (dismuta) in modo estremamente rapido:



In questo processo  $O_2^-$  agisce come una *base di Brønsted*, formando inizialmente  $HO_2$ . Il pKa del suo acido coniugato, il superossido di idrogeno ( $HO_2$ , conosciuto anche come *idroperossile* o *idrossido radicale*), è 4.88 cosicché a  $pH = 7$  la stragrande maggioranza di superossidi in forma anionica formano  $O_2^-$ .

I sali si decompongono anche allo stato solido, ma questo processo richiede calore:

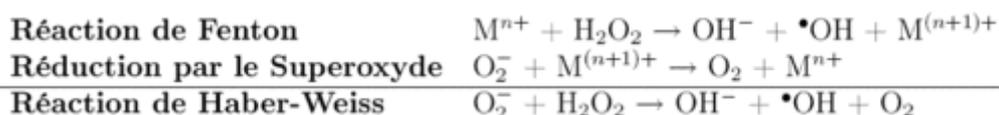


Questa reazione è alla base dell'uso del superossido di potassio come fonte di ossigeno nei generatori chimici di ossigeno, come quelli usati nello *space shuttle* e nei sottomarini.

### Biologia del superossido

Il superossido è biologicamente abbastanza tossico ed è usato dal sistema immunitario per uccidere i microorganismi patogeni. Nei fagociti, il superossido è prodotto in grandi quantità dall'enzima NADPH ossidasi per essere utilizzato nei meccanismi di eliminazione ossigeno-dipendenti degli agenti patogeni. Mutazioni nel gene che codifica l'NADPH ossidasi causa una sindrome di immunodeficienza chiamata sindrome granulomatosa cronica, caratterizzata da un'estrema suscettibilità alle infezioni. Il superossido è anche prodotto in modo deleterio come prodotto di scarto della respirazione mitocondriale (in modo particolarmente notevole dal Complesso I e dal Complesso III), come anche da molti altri enzimi quali la xantina ossidasi.

La tossicità biologica del superossido è dovuta alla sua capacità di inattivare il gruppo ferro-zolfo contenuto negli enzimi (che sono importantissimi in un gran numero di processi metabolici), liberando di conseguenza ferro semplice nella cellula, secondo la *reazione di Fenton* e generare il radicale idrossile che è altamente reattivo.



Reazione di Fenton e Haber-Weiss

Nella sua forma  $\text{HO}_2$ , il superossido può anche avviare nei lipidi la perossidazione degli acidi grassi polinsaturi. Reagisce anche con i composti carbonilici e con i carboni alogenati per creare radicali perossilici tossici. Il superossido può anche reagire con il monossido di azoto (NO) formando il  $\text{ONOO}^-$ . Per questo, il superossido è una causa prima dello stress ossidativo.

A causa della tossicità del superossido, tutti gli organismi che vivono in presenza di ossigeno hanno sviluppato isoforme dell'enzima antagonista del superossido, la superossido dismutasi, o SOD. La SOD è un enzima estremamente efficiente che catalizza la neutralizzazione del superossido ad una velocità quasi pari a quella imposta dalla diffusione libera in soluzione. L'inattivazione genica ("knockout") della SOD produce fenotipi deleteri negli organismi che vanno dai batteri ai topi. Gli individui di quest'ultima specie muoiono circa 21 giorni dopo la nascita se la variante mitocondriale della SOD (Mn-SOD) è inattivata, e soffre di molteplici patologie, incluso il tumore al fegato, atrofia muscolare, cataratta ed infertilità femminile quando la variante citoplasmatica (Cu,Zn-SOD) è inattivata.