



XXIII Comunicaciones Científicas y Tecnológicas

Orden Poster: CE-071 (ID: 1010)

Autor: Ramirez, Miguel Sebastian

Título: Estudio cinético preliminar de mecanismos HAT y RAF en Proantocianidinas

Director:

Palabras clave: Estudio Cinético, Mecanismos HAT y RAF, Proantocianidinas

Área de Beca: Cs. Naturales Y Exactas

Tipo Beca: Beca De Otro Organismo Cyt Desarrollados En La Unne

Periodo: 01/04/2015 al 31/12/2017

Lugar de trabajo: Facultad De Cs. Exactas Y Naturales Y Agrimensura

Proyecto: (13F008) Topología de la descomposición de la densidad electrónica y efectos de deslocalización electrónica, interacciones intramoleculares y reactividad.

Resumen:

Para un estudio teórico preliminar de la capacidad antioxidante de proantocianidina, se lleva a cabo un análisis computacional de los reactivos y productos de reacciones posibles de (4 α ->6", 2 α lpha->O->1")-fenilflavano que constituye su estructura básica.

El proceso a través del cual los antioxidantes ejercen su efecto, es más complejo de lo que pudiera parecer a simple vista. La captación de radicales libres generados en exceso en condiciones de stress oxidativo, no tiene lugar a través de un mecanismo único. Existe un conjunto muy variado de mecanismos de reacción posibles para estos procesos, pero la mayoría de ellos pueden agruparse esencialmente en dos grupos:

-Mecanismos de abstracción de hidrógeno

-Mecanismos de formación de aductos radicalarios (Mecanismo RAF, por sus siglas en ingles: Radical Adduct Formation)

En este análisis se estudiarán, para la estructura seleccionada y el radical más habitual entre los derivados del oxígeno (el OH• o radical hidroxilo), el mecanismo RAF y, dentro de los de abstracción de hidrógeno, el Mecanismo de Transferencia de un Átomo de Hidrógeno (mecanismo HAT, por sus siglas en ingles: Hydrogen Atom Transfer), por ser estas las vías más simples y también las más probables.

Para el estudio de la capacidad antioxidante de (4 α ->6", 2 α lpha->O->1")-fenilflavano se han utilizado dos métodos diferentes:

-En primer lugar, se toman resultados obtenidos utilizando un método semiempírico, el AM1 (Austin Model 1).

-En segundo lugar, con los datos preliminares obtenidos a nivel AM1, se realiza un análisis empleando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) con el funcional híbrido M05-2X y el conjunto base 6-31+G(d,p).

El análisis AM1 ofrece una idea aproximada del orden de magnitud de los valores de energía libre de reacción, y se observa que, la captación del radical libre puede producirse por medio de ambos procesos ya que los valores de energía libre de Gibbs obtenidos son negativos tanto en el caso del mecanismo RAF como en el HAT. A este nivel se logra un análisis rápido pero con valores no demasiado exactos.

Se seleccionan una serie de productos obtenidos a nivel semiempírico, que por su especial estabilidad o por la posición de sus centros reactivos, son de interés para el estudio de la reactividad de la molécula; y estos productos se analizan por medio de la Teoría DFT. En este análisis se mantiene casi por completo el orden de espontaneidad de las diferentes reacciones consideradas; de lo que se deduce que el AM1 es en general un buen método preliminar para hacer un esbozo de qué reacciones serán más probables. Sin embargo, los valores de energía libre de reacción obtenidos son muy diferentes a ambos niveles de cálculo, lo que pone de relieve la imprecisión de los métodos semiempíricos. En el análisis AM1 ambos cursos de reacción –el RAF y el HAT– daban lugar a valores de energía de reacción bastante similares, en el estudio DFT se observa que la reacción HAT supone una disminución de la energía libre mayor que la reacción por mecanismo RAF. Esto permite concluir que el HAT será el mecanismo de reacción preferente para la molécula en estudio ante un radical simple como el hidroxilo.