

# CAPACIDAD ANTIOXIDANTE DE UNA FAMILIA DE DERIVADOS DEL SESAMOL. RELACIÓN ESTRUCTURA-ACTIVIDAD.

Sergio A. Rodríguez,<sup>a</sup> Mónica A. Nazareno,<sup>a</sup> M. Teresa Baumgartner<sup>b</sup>

<sup>a</sup> CITSE-CONICET, Facultad de Agronomía y Agroindustrias, UNSE, Santiago del Estero (4200), Argentina. <sup>b</sup> INFIQC - Dpto. Qca. Orgánica, Fac. Cs. Químicas, Univ. Nac. Córdoba, Ciudad Universitaria, Córdoba (5000), Argentina. E-mail: drsergiorod@gmail.com.

## Introducción

El sésamo es uno de los cultivos de oleaginosas más importantes del mundo.<sup>1</sup> La importancia del mismo reside en su alto contenido proteico y en la fabricación de aceite comestible a partir sus semillas.<sup>2</sup> Estas últimas contienen dos sustancias únicas, sesamina y sesamolina, las cuales se transforman durante el refinamiento del aceite de sésamo en dos antioxidantes fenólicos, sesaminol y sesamol.<sup>3</sup>

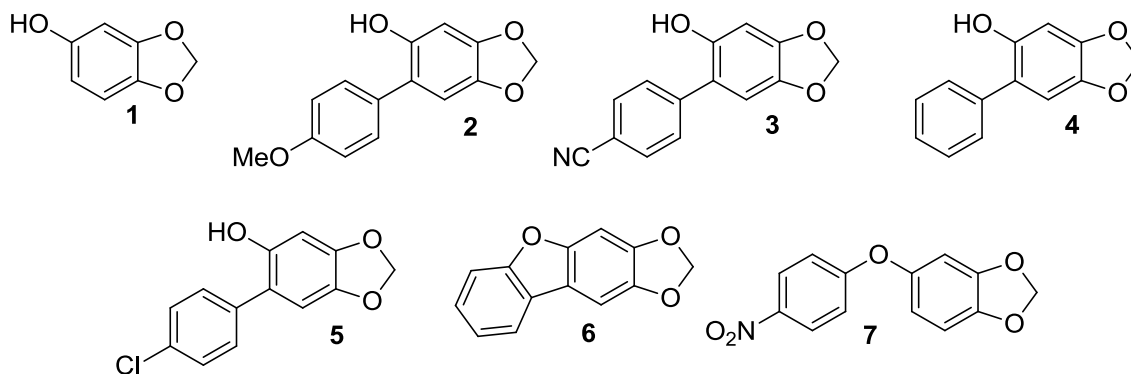
Estudios recientes le atribuyen al sesamol diversas actividades biológicas, como potente antioxidante,<sup>4</sup> quimiopreventivo,<sup>5</sup> antimutagénico,<sup>6</sup> antihepatotóxico,<sup>7</sup> anticancerígeno,<sup>8</sup> inhibidor de la aterosclerosis,<sup>9</sup> entre otras.

Hasta la actualidad no se encuentran reportes en la bibliografía de la síntesis de biarilos derivados del sesamol. Nosotros hemos desarrollado una ruta sintética utilizando reacciones fotoinducidas de sustitución nucleofílica radicalaria que nos permitió generar una familia de derivados del sesamol donde la sustitución se realiza sobre el C5 del anillo del heterociclo.<sup>10</sup>

En este trabajo se presenta el estudio de la capacidad anti-radicalaria (quenching) de las moléculas sintetizadas frente al radical libre DPPH<sup>•</sup>, empleándose como referencia la actividad antioxidante del sesamol. Por otra parte, se complementa este estudio utilizándose métodos de química computacional para analizar los resultados obtenidos.

## Resultados

A continuación se presenta la serie de derivados sintéticos del sesamol estudiados:

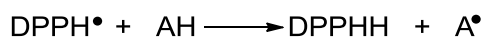


De la familia analizada, **1** es comercial y fue empleado en la síntesis de los restantes miembros (**2-7**).<sup>10</sup>

Se utilizaron diferentes sustituyentes que nos permitieron evaluar la influencia de los factores electrónicos y estéricos en la actividad.

La capacidad atrapadora de especies radicalarias se determinó por espectrofotometría visible monitoreando el decaimiento de la absorción del radical libre DPPH<sup>•</sup>. En todos los casos se tomó como referencia la acción antioxidante de sesamol. Los resultados obtenidos indican que frente al radical libre DPPH<sup>•</sup> en solución metanólica, el compuesto con mayor actividad de la serie es **1** y dentro de los derivados sintéticos **3** es el más activo. Sin embargo, ninguno de los productos obtenidos tuvo mayor actividad que **1**.

Se realizó el estudio teórico del sistema evaluando la reacción de abstracción de H por parte del radical libre a la molécula de antioxidante (AH).



Se correlacionaron las energías de disociación del enlace O-H (BDE, Bond Dissociation Energy), calculadas en fase gaseosa y en solución, con las actividades antioxidantes determinadas.

$$\text{BDE (O-H)} = H(\text{ArO}^{\bullet}) + H(\text{H}) - H(\text{ArOH})$$

La evaluación experimental también demuestra que el mecanismo preponderante de la reacción entre el DPPH y los antioxidantes es HAT (transferencia de hidrógeno).

## Conclusiones

En base al análisis del comportamiento experimental de los derivados del sesamol y al estudio teórico de dichos compuestos se pudo establecer que los factores electrónicos son determinantes de la actividad frente a DPPH<sup>•</sup>. Por otra parte, se encuentra una muy buena correlación entre los valores de actividad antiradicalaria y las BDE calculadas con una metodología simple de cálculo.

## Referencias

- <sup>1</sup> Shyu, Y.; Hwang, L. *Food Res. Int.* **2002**, *35*, 357.
- <sup>2</sup> Salunkhe, D.; Charan, J.; Adsule, R.; Kadam, S. Sesame. In: Van Nostrand R. (ed.) *World Oil Seeds: History, Technology and Utilization*. Spring, New York **1991**, 371.
- <sup>3</sup> Fukuda, Y.; Nagata, M.; Osawa, T.; Namiki, M. *Agric. Biol. Chem.* **1986**, *50*, 857.
- <sup>4</sup> Suja, K.; Jayalakshmy, A.; Arumugham, C.; *J. Agric. Food Chem.* **2004**, *52*, 912.
- <sup>5</sup> Kapadia, G.; Azuine, M.; Tokuda, H.; Takasaki, M.; Mukainaka, T.; Konoshima, T.; Nishino, H.; *Pharmacol. Res.* **2002**, *45*, 499.
- <sup>6</sup> Kaur, I.; Saini, A.; *Mutat. Res.* **2000**, *470*, 71.
- <sup>7</sup> Ohta, S.; Suzuki, M.; Sato, N.; Kamogawa, A.; Shinoda, M.; *Yakuga-ku Zasshi* **1994**, *114*, 901.
- <sup>8</sup> Hou, Y.; Tsai S.; Liu I.; Yu C.; Chao P.; *J. Agric. Food. Chem.* **2008**, *56*, 9636.
- <sup>9</sup> Decker, E. A.; *Nutrition Reviews* **1995**, *53*, 49.
- <sup>10</sup> Rodríguez, S. A.; Baumgartner, M. T. XVIII Simposio Nacional de Química Orgánica, SAIQO, Villa Carlos Paz, Córdoba, Argentina. **2011**.