

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ANTIOXIDANTES DE PRUNINA Y DE GLUCÓSIDO DE HESPERETINA Y SUS DERIVADOS ACILADOS

Mariela Finetti, EmilceOttavianelli

Consejo de Investigación, Universidad Nacional de Salta, INIQUI (UNSa-CONICET), Avenida Bolivia 5150 (A4408FY), Salta; ottavianelli@exa.unsa.edu.ar.

Introducción: Los flavonoides son compuestos polihidroxiados que se presentan en la naturaleza principalmente como glicósidos y a menudo determinan la actividad farmacológica de las plantas. (1)

Los residuos de la industrialización de cítricos contienen apreciable cantidad de glicósidos de flavonoides tales como hesperidina y naringina. El aprovechamiento de estos productos y subproductos como los glucósidos de flavonoides está severamente restringido por sus bajas solubilidades, tanto en fases acuosas como lipídicas. Para mejorar este déficit, muchos investigadores han estudiado la modificación de flavonoides por vías químicas, enzimáticas y quimioenzimáticas. Estas modificaciones pueden cambiar, además de la solubilidad, otras propiedades importantes de la molécula original. Daz et al han realizado estudios experimentales sobre las reacciones de acilación enzimática de prunina y glucósido de hesperetina (GH).(2)

En este trabajo presentamos un estudio de las propiedades electrónicas y conformacionales de los glucósidos y sus derivados acilados, como también el análisis de los posibles mecanismos de reacción frente a radicales libres, a fin de detectar el efecto de la modificación en su propiedad antioxidante.

Metodología: Se utilizaron métodos combinados realizando la optimización de geometría con la metodología AM1 y posteriormente un cálculo puntual con la metodología DFT utilizando el funcional B3LYP y el conjunto base 6-311+g (2p,2d), a fin de refinar las energías electrónicas. La exactitud de esta metodología combinada es atribuida al hecho que las geometrías optimizadas a nivel AM1 están en muy buen acuerdo con las obtenidas a través de optimizaciones DFT.

Los efectos del solvente se calculan en el marco del modelo del campo autoconsistente de reacción, continuo polarizable (SCRF-PCM) (3). Se trabajó con los solventes: a- agua, constante dieléctrica = 78,39 y b- acetona, constante dieléctrica = 20,7.

Todos los cálculos se realizaron utilizando los paquetes Hyperchem (4) y Gaussian 03 (5).

Resultados, discusión y conclusiones: La acción dañina de los radicales libres puede ser reducida por la acción de los antioxidantes (ROH) que neutralizan radicales libres (R[·]) a través de los posibles mecanismos de reacción siguientes: a) transferencia de un átomo de hidrógeno, b) Transferencia de un electrón seguida de la transferencia de un protón.

Con el fin de analizar y comparar los posibles mecanismos de reacción se obtuvieron los valores de la entalpía de disociación de enlace (BDE) del enlace O-H involucrado en la reacción, cuanto más débil sea este enlace la reacción de inactivación del radical libre se verá más favorecida. Para evaluar la factibilidad del mecanismo por transferencia de un electrón se obtuvieron los potenciales de ionización (IP).

Estas moléculas de glucósido presentan un menor poder antioxidante si se lo compara con flavonoides como la quercetina, esto es debido a la falta de planaridad, por un lado entre los anillos B y C, y la falta del doble enlace en posición 2-3, hace que la deslocalización π electrónica se de en los anillos A y C por separado.

Para analizar la influencia de la cadena hidrocarbonada sobre las propiedades de los glucósidos se estudiaron tres derivados acilados con cadenas de dos, diez y dieciocho átomos de carbono.

En estos derivados la geometría de la parte "flavonoide" prácticamente se mantiene.

En la molécula de prunina y de GH la radicalización del grupo OH correspondiente al anillo A, da una especie menos estable, esto se debería a que en estos casos se rompe un enlace por puente de hidrógeno que se forma con el O del grupo ceto de posición 4.

La optimización de geometría de las especies radicales se realizó removiendo el átomo de H de las posiciones C4' y C5 en los derivados de prunina y C3' y C7 en los de GH, a partir de las estructuras optimizadas de las moléculas que le dan origen.

La radicalización del grupo 4'OH en los ésteres de prunina y del grupo 3'OH en los de GH genera el radical más estable independientemente del solvente y de la longitud de la cadena hidrocarbonada.

Del análisis de los valores de BDE encontramos que en las moléculas de glucósidos estos se mantienen, independientemente del solvente, cuando el grupo OH involucrado pertenece al anillo B, mientras que existe una disminución, al aumentar la constante dieléctrica del solvente, cuando se abstrae el H del grupo OH del anillo A.

En los derivados acilados de la prunina se observa que los valores de BDE no sufren una variación significativa respecto a los de la molécula original.

De aquí surge que la transferencia del átomo de H del anillo B es energéticamente más favorable. Los radicales formados son estabilizados por deslocalización electrónica esencialmente confinada al anillo B.

Con respecto a los valores de los IP existe una disminución importante cuando se trabaja con solvente, y son muy similares para acetona y agua, esta tendencia se debe a que la especie que se forma en este caso es un radical catión, y es independiente de la existencia o no de la cadena hidrocarbonada.

Como consecuencia las propiedades de los glucósidos una vez acilados se mantienen y su capacidad como antioxidantes no se vería modificada por la esterificación.

Estos resultados están en acuerdo con los resultados experimentales para estos flavonoides, recientemente publicados (2).

Referencias

- 1- E.Tripoli, M.La Guardia, S.Giammanco, D.DiMajo, M.Giammanco, Food Chemistry 104, 466 (2007);
- 2- G. Céliz, M.C. Audisio, M. Daz, J.Applied Microbiology 109, 1450–1457(2010); G. Céliz, M. Daz and M.C. Audisio, J.Applied Microbiology (2011); G. Celiz, M.Daz, Process Biochemistry 46, 94-100 (2011); M. Salas, C. Reynoso, G. Céliz, M. Daz, S. Resnik, Food Research International xxx (2012) xxx–xxx.
- 3- Gaussian 03- Revision A.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria y otros. <http://www.gaussian.com>.
- 4- HyperChem Release 5.0 for Windows 1996, Hypercube Inc., USA.
- 5- M.Leopoldini, N.Russo, M.Toscano, Food Chem. 125, 288 (2011).