

Cálculo do potencial de ionização de algumas chalconas não naturais.

*Lucas C. Camarinha¹ (IC), Fabio L. P. Costa (PG), Mauro B. de Amorim (PQ)¹gmeoslp@yahoo.com.br

Núcleo de Pesquisa de Produtos Naturais – Centro de Ciências da Saúde – Universidade Federal do Rio de Janeiro
Palavras Chave: Chalcona, potencial de ionização, cátion-radical.

Introdução

Devido às suas propriedades bio-físico-químicas, entre as quais destacamos a atividade antioxidante, as chalconas tem sido o foco de investigações experimentais e teóricas.^{1,2} As suas propriedades estão relacionadas, entre outros fatores, a sua grande liberdade conformacional, bem como aos diversos padrões de substituição dos anéis A e B.³

A atividade antioxidante de qualquer molécula é intensificada por uma energia de dissociação de ligação (EDL) O-H relativamente baixa e por um potencial de ionização (PI) relativamente elevado.⁴ Este último diminui a taxa de transferência de elétrons entre antioxidantes e radicais livres, responsável pela formação de cátions-radicais aromáticos, que são espécies potencialmente pró-oxidantes e às quais tem sido atribuídos efeitos mutagênicos.⁵

Neste trabalho relatamos os resultados obtidos, por meio de cálculos de estrutura, dos PI de chalconas com padrões de substituição não hidroxilado e, assim, avaliar a influência potencial desses substituintes (NO₂, F, Br, CH₃, OCH₃ e OCH₂O), utilizados comumente para modificar propriedades farmacológicas de produtos biologicamente ativos, na capacidade (pro-) antioxidante e mutagênica dessas chalconas.

Resultados e Discussão

As chalconas e seus respectivos cátions-radicais, nas conformações *s-cis* em torno da ligação (O=C-C=C) da cadeia alifática (figura 1), tiveram suas geometrias otimizadas e frequências vibracionais calculadas através do funcional de densidade B3LYP e o conjunto de funções de base 6-31G(d). Os valores de PI calculados, como a diferença entre as espécies neutras e seus respectivos cátions, estão listados na tabela 1.

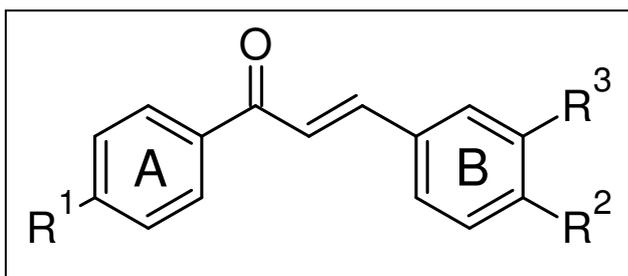


Figura 1. Estruturas das chalconas.

Tabela 1. Potenciais de ionização (kJ/mol) das chalconas.

	R1= H	R1 = CH ₃
R2= NO ₂ , R3=H	788,1383430	778.8553626
R2= H, R3=H	747,9138451	730.3587019
R2= F, R3=H	746,6008326	738.6382162
R2= Br, R3=H	745,7454447	738.3244689
R2= CH ₃ , R3=H	728,0574512	---
R2= OCH ₃ , R3=H	697,2860661	691.0439398
R2,R3=OCH ₂ O	694,1609334	688.3688179

Os resultados mostram que os substituintes oxigenados metoxila (CH₃O) e dioximetileno (OCH₂O) são os que conferem menor PI às chalconas, enquanto o grupo metila tem efeito análogo, mas menos pronunciado, e o grupo nitro efeito de aumentar o PI. Já o efeito do átomo de bromo e flúor parece ser dependente do padrão de substituição do anel A.

Conclusões

Tais observações, associadas à observada correlação entre os valores de PI e de EDL,⁴ nos levam a concluir que os primeiros (oxigenados) devam contribuir, nas chalconas hidroxiladas, para uma maior atividade antioxidante e, mesmo, pró-oxidante e mutagênica. A presença comum desses substituintes em chalconas de origem natural deve ser ressaltada e, provavelmente, está associada a suas propriedades biológicas. Estas seriam, em princípio, as características estruturais indicadas para potências candidatos a novas moléculas antioxidantes.

Agradecimentos

CNPq.

¹J.R. Dimmock, D.W. Elias, M.A. Beazely, N.M. Kandepu, Curr. Med. Chem. 6 (1999) 1125.

²D. Kozłowski, P. Trouillas, C. Calliste, P. Marsal, R. Lazzaroni, J.-L. Duroux, J. Phys. Chem. A 111 (2007) 1138.

³M. Larsen, H. Kromann, A. Kharazmi, S.F. Nielsen, Bioorg. Med. Chem. Lett. 15 (2005) 4858.

⁴J.S. Wright, E.R. Johnson, G.A. DiLabio, J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) 1173.

⁵V. Sartor, P.T. Henderson, G.B. Schuster, J. Am. Chem. Soc. 121 (1999) 11027.