

Cálculo da energia de dissociação de flavonóis e flavonas

Fabio L. P. Costa¹(PQ)*, Pâmela C. O. de Oliveira¹(IC), Alexandre Antunes²(PQ), Sergio Pinheiro¹(PQ), Mauro B. de Amorim² (PQ)). *flpcosta@nppn.ufrj.br

¹Niterói - RJ - Brasil - Campus Valonguinho, Universidade Federal Fluminense IQ, cep 24020-141, Rio de Janeiro, RJ-
Campus do Fundão, Universidade Federal do Rio de Janeiro NPPN, cep 21941-902

Palavras Chave: Flavonois e flavonas, BDE, DFT.

Introdução

Os flavonóides representam um grande grupo, estrutural e biossinteticamente relacionado, de produtos naturais polifenólicos que apresentam grande diversidade estrutural e ampla distribuição no reino vegetal. Uma das mais importantes propriedades dos flavonóides é a excelente habilidade sequestrante de radicais livres. Este é um valioso aspecto para aplicações terapêuticas e profiláticas destas substâncias em: processos inflamatórios e pós-inflamatórios; danos causados por radiação; arteriosclerose; doenças coronarianas e câncer. Ao formar o radical livre quando da reação com as espécies reativas de oxigênio ou espécies reativas de nitrogênio, o antioxidante será tão mais eficiente quanto maior a estabilidade do radical formado, em outras palavras, quanto menor for o valor de BDE (do inglês *bond dissociation energy*). Uma vez que os aspectos estruturais e eletrônicos influenciam os valores de BDE, um importante passo para novas propostas de moléculas com maiores atividades antioxidantes é a avaliação de quais desses levariam a menores valores de BDE. Neste estudo relatamos os resultados obtidos, por meio de cálculos de estrutura eletrônica, de valores de BDE de hidroxi-flavonóis e hidroxi-flavonas, determinamos quais seriam os padrões de substituição que os tornariam menores. Essa informação é um importante passo para novas propostas de moléculas com maiores atividades antioxidantes.

Resultados e Discussão

Os flavonóides (figura 1) e os seus respectivos radicais, tiveram suas geometrias otimizadas e frequências vibracionais calculadas em nível B3LYP/6-311G(d,p) e UB3LYP/6-311G(d,p), respectivamente. Para a determinação do ângulo do diedro (ϕ) e da barreira rotacional ($\phi=90^\circ$) realizaram-se cálculos de varreduras de ϕ . Realizaram-se cálculos de ponto único em nível B3LYP/6-311++G(d,p) nos pontos de mínimo global e de sela para obter valores de barreira de energia com melhor função de onda. Os valores de BDE calculados, como a diferença entre as espécies neutras e seus respectivos cátions. Todos cálculos

foram realizados utilizando o pacote de programas Gaussian 2009W.

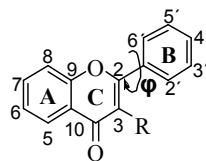


Figura 1. Flavonas, R=H, Flavonóis: R=OH

Os resultados foram organizados assim:

Flavonóide (BDE; $\phi=90^\circ$ e mínimo global): **1-flavonas:** 5,7,3',4'-Tetraidroxi (73,63; 5,21 e 15,5), 7,4'-Diidroxi (82,39; 4,74 e 16,19), 5,7,4'-Triidroxi, 4'-Hidroxi(83,07; 4,96 e 15,5), 5,4'-Diidroxi (83,16; 4,71 e 1,64), 7-Hidroxi (85,15; 4,31 e 19,7), 5,7-Diidroxi (87,95; 4,43 e 19,1) e 5-Hidroxi (105,86; 4,42 e 18,9). **2-flavonóis:** 5,7,3',4'-Tetraidroxi (72,21; 6,51 e 0,1), 7,4'-Diidroxi (80,25; 5,99 e 0,0), 5,7,4'-Triidroxi (80,49; 5,86 e 0,0), 5,4'-Diidroxi (80,60; 5,97 e 0,0), 4'-Hidroxi (80,65; 5,80 e 0,0), 5,7-Diidroxi (81,43; 5,50 e 0,0), 5-Hidroxi (81,83; 5,43 e 0,0), 7-Hidroxi (83,12; 5,59 e 0,0) e flavonol (83,36; 5,53 e 0,0). Os menores valores de BDE calculados dos flavonóis são acompanhados pelas maiores barreiras de rotação e coplanaridade dos anéis B e C, enquanto que a análise dentro de uma mesma classe mostra que a presença do grupo catecolico ou fenólico no anel B favorece tanto o decréscimo do valor teórico de BDE quanto o aumento da barreira de rotação.

Conclusões

No nível de teoria utilizado, os radicais livres mais facilmente formados termodinamicamente resultam da abstração do átomo de hidrogênio em: 4'-OH (catecol); 3'-OH (catecol); 4'-OH (fenol) e 3-OH. Conclui-se que as modificações estruturais em flavonas e flavonóis que possibilitem a maior ressonância entre os anéis B e C tendem a diminuir os valores de BDE de 4'-OH e 3-OH e portanto aumentar a atividade antioxidante.

Agradecimentos

Ao CNPq

¹Grotewold, E. (Ed.), *The Science of Flavonoids*; Springer Science+Business Media, Inc.: New York, 2006.

²Havsteen, B. H. *Pharmacology & Therapeutics* 2002, 96, 67.

³Verma, A. K.; Pratap, R. *Nat. Prod. Rep.* 2010, 27, 1571.