

ESTUDO TEÓRICO DFT DA REAÇÃO DA 3-HIDRÓXIFLAVONA COM O RADICAL LIVRE DPPH.

Eduardo N. Maciel^{1*} (PG), Leonardo M. F. de Oliveira¹ (IC), Augusto C. Huppes da Silva¹ (PG), Sebastião C. da Silva¹ (PQ). e_du_nunes@hotmail.com.

¹Laboratório de Modelagem Molecular, Departamento de Química, Universidade Federal de Mato Grosso - UFMT.

Palavras Chave: Modelagem Molecular, Flavonóide, antioxidante, *ab initio*/DFT.

Introdução

As substâncias antioxidantes, especialmente os flavonóides, estão envolvidas na prevenção do desenvolvimento de várias patologias relacionadas ao stress oxidativo¹. Vários métodos são utilizados para determinar a atividade antioxidante em compostos, um dos mais usados consiste em avaliar a atividade seqüestradora do radical livre 2,2-difenil-1-picril-hidrazila (DPPH)². A modelagem molecular, baseada no ferramental teórico da química quântica computacional, tem apresentado rápido crescimento, podendo ser utilizada para modelar e simular reações químicas, a fim de compreender e prever o seu comportamento ao nível molecular. O objetivo deste trabalho é realizar, através de métodos quânticos *ab initio* DFT, o estudo teórico da cinética da reação da 3-hidroxi-flavona (3-HF) com o reagente DPPH.

Resultados e Discussão

Os cálculos foram realizados com o programa Gaussian03³ utilizando o método DFT/B3LYP com o conjunto de funções de base 6-31g(d,p) e aplicando o modelo de solvatação implícita, que usa o formalismo de equações integrais para o método de polarização contínua (iefpcm)⁴, utilizando o metanol como solvente.

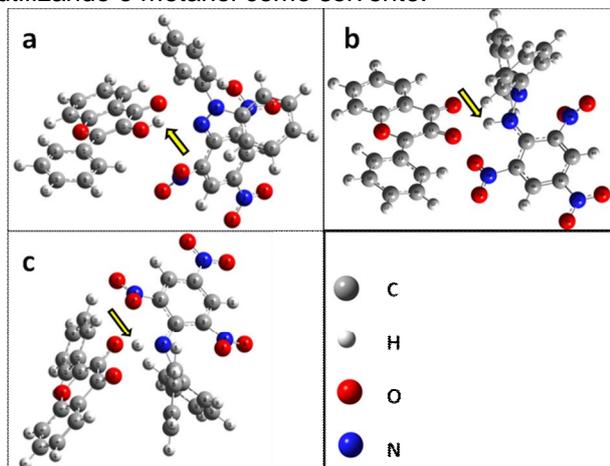


Figura 1. Estruturas otimizadas: (a) RC, (b) PC e (c) TS.

Realizou-se um mapeamento na superfície de energia potencial (PES) transferindo o próton da hidroxila do 3-HF para o nitrogênio do DPPH, o que resultou em uma PES formada por dois mínimos separados por uma região de alta energia. Otimizaram-se as estruturas para cada um dos mínimos, denominados: reagente complexo (RC) em que o H está ligado no O do 3-HF (fig. 1a) e produto complexo (PC) em que o H está ligado ao N do DPPH (fig. 1b). O estado de transição (TS) (fig. 1c) foi confirmado com o uso do método QST3. Para a reação observou-se uma energia de ativação de 15,26 kcal mol⁻¹, sendo que a reação é levemente endotérmica em 2,06 kcal mol⁻¹.

Foram determinadas as constantes de velocidade k_1 (para a formação do PC) e k_{-1} (para a formação do RC), utilizando a equação de Eyring modificada⁵:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{(\Delta G^\ddagger)^0}{RT}}$$

Os resultados obtidos para $t=298,15$ K foram: $k_1=40,8$ s⁻¹ e $k_{-1}=1311,7$ s⁻¹. Fazendo-se a relação k_{-1}/k_1 obtemos 32,1. Desta forma, a velocidade de formação de RC é cerca de trinta vezes maior que a reação de formação de PC.

Conclusões

A modelagem da reação da 3-HF com o DPPH mostra que o mecanismo possui uma barreira energética de 15,26 kcal.mol⁻¹ para reação direta e 13,20 kcal.mol⁻¹ para reação inversa. Portanto observa-se um sistema levemente endotérmico em 2,06 kcal.mol⁻¹, em que a relação das constantes de velocidade de reação (k_{-1}/k_1) obtidas pela equação de Eyring modificada é de 32,1.

Agradecimentos

UFMT, CNPq.

¹ Barreiros, A. L. B. S.; Barreiros, M. L.; David, J. M.; David, J. P. e Queiroz, L. P. de. *Rev. Bras. de Farmacognosia*. **2003**, *13*, supl.2, 8-11.

² Sousa, C. M. de M.; Hilris, R. S.; et al. *Qui. Nova*. **2007**, *30*, 351-355.

³ Gaussian 03, Revision B.03, J. A. Pople et al, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.

⁴ J. Tomasi, B. Mennucci, and E. Cancès, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **464**, *21*, **1999**.

⁵ www.iq.ufmg.br/ead/fisicoquimica/cineticaquimica/mecanismos.html

- Acessada em 30/01/2012 às 13:36 hs.