

Estudo Cinético Teórico do Perfil Antioxidante do Eugenol, 4-*alil*-2-metóxi-6-nitrofenol e 5-*alil*-3-nitrobenzeno-1,2-diol.

Eder J. de Melo(IC)^{1*}, Virna P. Araújo(IC)¹, Jaqueline B. Teixeira(IC)¹, Eduardo S. Firmino(IC)¹, Pedro de Lima Neto (PQ)², Adriano E. O. Lima(PQ)³, Luiz. A. S. Romeiro (PQ)⁴ José R. Cândido Júnior(PQ)^{1,2}. E-mail: *ederigt@hotmail.com

1 - Departamento de Ensino - IFCE - Campus de Iguatu, CEP 63503-790- Cajazeiras – CE

2 - Laboratório de Química Teórica - Depto de Química Analítica e Físico-Química - UFC - Campus do Pici, Bloco 940 - CEP:60455-960

3- Instituto Federal do Ceará – Campus Tabuleiro do Norte

4- Universidade de Brasília - Campus Darcy Ribeiro. CEP : 70904-970 – Asa Norte – Brasília – DF

Palavras Chave: Antioxidante, Eugenol, Nitro-Derivados, Estudo Cinético, DFT.

Abstract

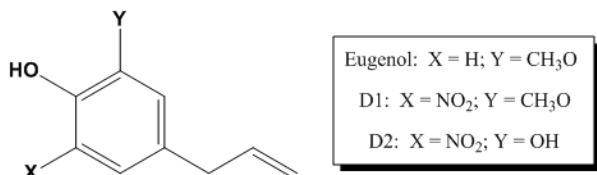
Theoretical Kinetics Study of Antioxidant Profile of Eugenol, 4-allyl-2-methoxy-6-nitrophenol and – 5-allyl-3-nitrobenzene-1,2-diol.

Kinetics parameters were obtained from DFT to explain the experimental antioxidant profile of eugenol and its derivatives.

Introdução

Hidalgo et al¹ mostraram que derivados nitrados do eugenol, 4-*alil*-2-metóxi-6-nitrofenol (D1) e 5-*alil*-3-nitrobenzeno-1,2-diol (D2), apresentam perfil antioxidante diferente do eugenol (EUG). Enquanto D1 não apresenta atividade antioxidante no teste de DPPH, D2 apresenta atividade superior ao do eugenol. A Figura 1 mostra as estruturas de D1 e D2.

Figura 1. Representação das moléculas de estudo.



Estudos termodinâmicos em fase gasosa de Melo et al² não conseguiram explicar os resultados experimentais de atividade antioxidante dos derivados nitrados do eugenol, sugerindo que atividade antioxidante do teste de DPPH estariam associados à fatores cinéticos. Por este motivo, neste trabalho utilizou-se o método DFT-m062x/6-31+(d,p) para obter a estrutura do estado de transição (TS) em fase gasosa e o valor de energia livre de ativação ΔG_a para a reação entre o antioxidante (AO) e o radical hidroxila (OH). Para isso, foi utilizado o algoritmo QST3 presente no programa Gaussian 09. O valor de ΔG_a foi obtido por:

$$\Delta G_a = G_{(TS)} - G_{(OH)} - G_{(AO)}$$

Resultados e Discussão

A Tabela 1 mostra os valores de ΔG_a obtidos para a reação entre o radical hidroxila com o Eugenol, D1 e

D2:

Tabela 1. Energia de ativação (ΔG_a)

Sítios	ΔG_a	Sítios	ΔG_a
D1-F	9,5	D2-A'	6,8
D1-A'	7,2	D2-A''	7,4
D1-A''	6,5	EUG-F	6,0
D2-F	9,5	EUG-A'	6,2
D2-Fy	7,2	EUG-A''	6,7

O EUG apresentou menores valores de ΔG_a , sendo a reação com o grupo fenol a de menor valor igual à 6,0 kcal.mol⁻¹, devido à ligação O-H ser mais fraca. A presença do grupo nitro aumenta os valores de ΔG_a com o sítio fenólico (D_x-F) para 9,5 kcal.mol⁻¹ para D1 e D2, pois sendo um grupo carregado forma ligações de hidrogênio (LH) mais fortes com o grupo hidroxila, dificultando a abstração do hidrogênio. Já o segundo sítio fenólico de D2 (D2-Fy), forma LH com um grupo OH, que apresenta menor densidade eletrônica, por isso apresenta valor de ΔG_a de 7,2 kcal.mol⁻¹. Através destes cálculos, seria esperado que a ordem crescente atividade antioxidante seguisse a ordem: D1 < D2 < EUG, o que contraria o resultado experimental, onde EUG < D2 e D1 não apresenta atividade.

Conclusões

O estudo cinético da reação em fase gasosa entre AO e OH não conseguiu justificar o resultado experimental. Para tornar a simulação mais realista pretende-se, nas próximas etapas, incluir moléculas de solvente e utilizar o próprio DPPH, para obter os dados termodinâmicos e cinéticos.

Agradecimentos

IFCE - Campus Iguatu, CENAPAD-UFC, Grupo de pesquisa NASA/IFCE

¹ HIDALGO et al. "Antioxidant Capacity of Eugenol Derivatives" Quim. Nova, Vol 32, N° 6, 1467-1470, 2009.

² Melo, E.J. et al. "Estudo computacional da influência do grupo nitro na propriedade antioxidante do Eugenol". 38^aRASBQ.2015.