

Díaz Mario¹, Vega-Hissi Esteban^{1,2}, Andrada Matias² y Garro Martinez Juan^{1,2}

1 – Instituto Multidisciplinario de Investigaciones Biológicas (IMIBIO-SL), Avenida Ejército de los Andes 950, San Luis.

2 – Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, UNSL, Chacabuco 917, San Luis.

e-mail: mgd_169@hotmail.com

INTRODUCCIÓN

Existe evidencia científica de la actividad antioxidante de los compuestos azufrados del ajo, sin embargo, los mecanismos moleculares por los cuales estos interactúan con las especies reactivas del oxígeno (EROs), aún no están esclarecidas del todo [1]. Por tal motivo, aquí presentamos un estudio de posibles mecanismos de reacción entre dos compuestos azufrados como el Alil metil sulfuro (AMS) y Dialil sulfuro (DAS), y una ERO extremadamente reactiva, involucrada en fenómenos tales como el envejecimiento, inflamación crónica, isquemia, enfermedades autoinmune, cáncer y estrés oxidativo, como es el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$).

MÉTODOLÓGIA

Mediante metodología cuántica computacional, realizamos un análisis termodinámico y cinético de posibles caminos de reacción, en medio gaseoso, acuoso y no polar. Un análisis conformacional de AMS y DAS permitió obtener las estructuras de partida para proponer las posibles vías de reacción de estos compuestos con $\bullet\text{OH}$. Luego, para las vías propuestas se realizaron cálculos de coordenadas de reacción intrínseca (IRC). En todos los casos, los análisis fueron realizados usando el funcional M06-2X y la base 6-31++ g(3df,2p) en fase gaseosa, acuosa y lipídica (no polar). Finalmente, las constantes de velocidad se calcularon mediante la teoría del estado de transición (TST) empleando el programa KiSTheIP.

RESULTADOS

Los siguientes esquemas muestran las vías de reacción propuestas. Las Figuras 1 y 2 proporcionan el perfil energético de cada uno de estas vías obtenidos a partir de los cálculos IRC. Los resultados correspondientes al Δ_rG y a la constante de velocidad k están listados en las Tablas 1 y 2.

En el sistema AMS + $\bullet\text{OH}$ las reacciones estudiadas son termodinámicamente factibles, a excepción de R2. Desde el punto de vista cinético es R5 la que presenta una mayor constante de velocidad. Sin embargo, en fase acuosa R6 es la ruta dominante.

En el sistema DAS + $\bullet\text{OH}$ todos los caminos ocurren espontáneamente. En cuanto al análisis cinético, este nos reveló R4 es la reacción más rápida en todas las fases.

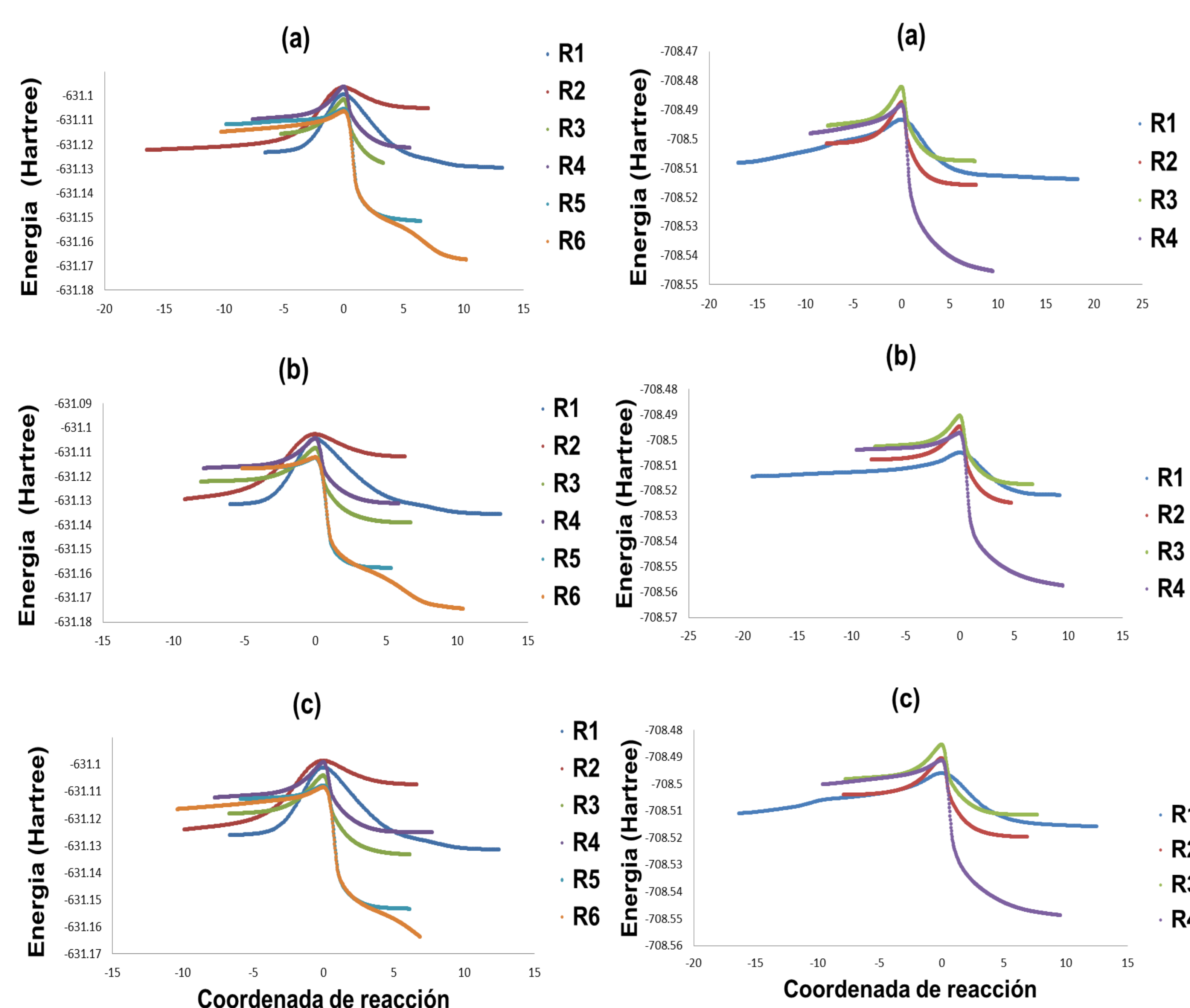
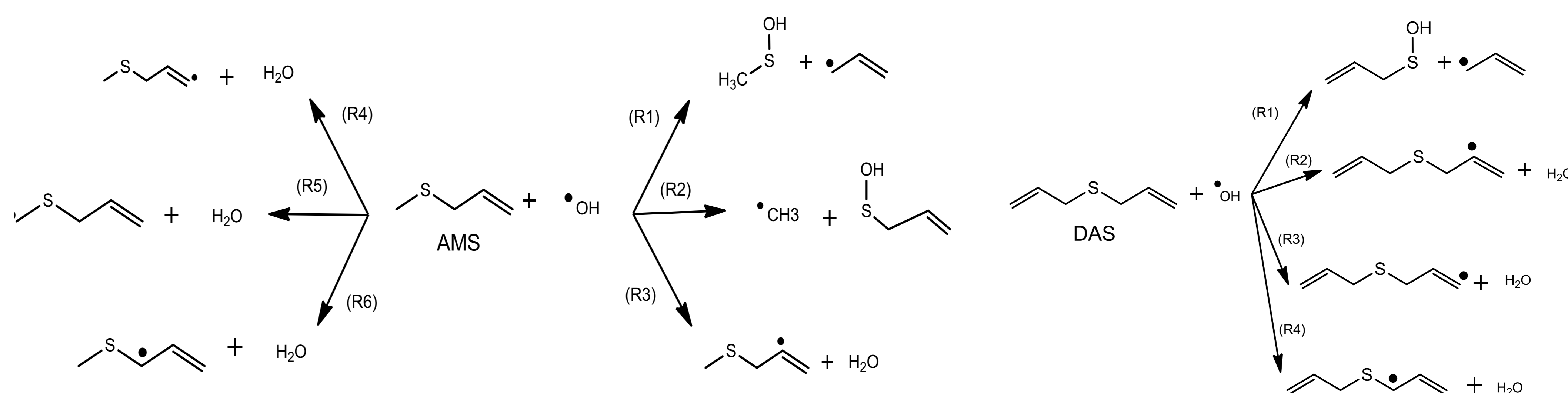


Figura 1: IRC de las reacciones de AMS con $\bullet\text{OH}$ en fase gaseosa (a), acuosa (b) y lipídica (c).

Figura 2: IRC de las reacciones de DAS con $\bullet\text{OH}$ en fase gaseosa (a), acuosa (b) y lipídica (c).

Tabla 1: Resultados de los valores de Δ_rG en kcal/mol and $\log k$ a 298.15 K y 1 atm correspondiente a las reacciones de AMS.

	Δ_rG			$\log k$		
	Gaseosa	Acuosa	Lipídica	Gaseosa	Acuosa	Lipídica
R1	-7,45	-5,38	-6,69	1,32	-0,62	0,72
R2	7,63	8,1	8,17	1,55	0,2	1,16
R3	-10,8	-12,16	-11,57	8,72	7,82	8,79
R4	-8,34	-9,43	-9	8,3	8,9	8,2
R5	-24,27	-24,62	-23,9	10,63	10,83	10,8
R6	-31,31	-34,11	-32	9,57	10,95	9,78

Tabla 2: Resultados de los valores de Δ_rG en kcal/mol and $\log k$ a 298.15 K y 1 atm correspondiente a las reacciones de DAS.

	Δ_rG			$\log k$		
	Gaseosa	Acuosa	Lipídica	Gaseosa	Acuosa	Lipídica
R1	-7,95	-8,19	-6,73	6,02	8,31	5,93
R2	-9,91	-11,88	-8,77	7,51	7,72	6,43
R3	-8,17	-10,71	-8,13	7,92	8,43	8,62
R4	-31,93	-35,25	-32,64	8,9	9,53	9,1

CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos se ha podido dilucidar las posibles vías de ataque de las EROs a estos 2 compuestos azufrados del ajo, tanto desde el punto de vista termodinámico como cinético.

REFERENCIAS:

- Jinxin, X. Benjian, L and Ri-Yuan, T. J. Agric. Food Chem. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.jafc.0c0500>.