

REZUMAT

Proiectul 20.80009.5007.27. Mecanisme fizico-chimice a proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu

Institutul de Chimie.

Conducător proiect: acad. Duca Gheorghe.

Rezultatele cercetărilor în cadrul proiectului nr. 20.80009.5007.27 din anul 2021 au avut o abordare interdisciplinară în studierea mecanismelor cu participarea antioxidantilor și intermediarilor formați, au lărgit și îmbunătățit teoriile existente referitoare la actul elementar al transferului de electroni și protoni. Pentru aceasta a fost implicată combinația de tehnici, care a cuprins metode experimentale cinetice, calcule cuantochimice și modelare matematică.

A fost lansată o nouă etapă în studiile noastre avansate în domeniul chimiei ecologice a mediului acvatic, a fost dezvăluit rolul substanțelor cu proprietăți oxidante și reducătoare precum și al unui șir întreg de elemente chimice, determinate prin metoda de activare a neutronilor. Aceste cercetări ambițioase s-au bazat pe abordări total noi, atragerea altor discipline, parteneri și a completat teoria proceselor redox cu viziuni și idei justificate de cercetătorii din ICh, USM și UTM.

Au fost identificați 45 de izomeri ai acidului dihidroxifumaric, inclusiv 23 forme ceto- și 22 enediolice, trei forme enediolice fiind cele mai stabile, iar izomerizarea și tautomerizarea lor geometrică au fost studiate la nivelul teoriei B3LYP, folosind setul 6-311++G(2df,2p) în fază gazoasă și soluție apoasă. Au fost calculate constantele de echilibru, împreună cu vitezele de reacție directă și inversă pentru reacțiile de izomerizare și tautomerizare.

A fost inițiată cercetarea mecanismelor ce descriu activitatea antioxidantă a acidului dihidroxifumaric și a derivaților acestuia. Activitatea antioxidantă a catehinei a fost testată în matricea de vin și în prezența acidului ascorbic, care îmbunătățește puterea reducătoare a catehinei. În prezența acizilor tartric și citric, resveratrolul are o activitate antioxidantă redusă, ceea ce atestă un efect anatagonist dintre compușii dați.

Acizii fenoxilici alimentari studiați demonstrează activitatea antioxidantă în testul cu cation-radicalul ABTS*+ exclusiv sub formă de anioni, care formează complecși cu transfer de sarcină cu acest cation radical. O evaluare cantitativă a activității lor antioxidante este posibilă luând în considerare caracteristicile geometrice și electronice ale acestor complecși, inclusiv a dependenței de natura solventului utilizat, precum și de posibilele forme tautomerice a anionilor acizilor studiați. A fost prezentat un model teoretic pentru cinetica peroxidării lipidelor, care ia în considerare efectul sinergetic al vitaminelor C și E.

Posibile interacțiuni dintre moleculele de lactoferină umană și polizaharide cu activitate antioxidantă (beta-glucan și arabinogalactan) au fost studiate utilizând tehnici sofisticate de interacțiune la unghiuri mici cu raze-X și cu neutroni. Rezultatele obținute denotă faptul că în sistemele model obținute, la o concentrație de 10 mg/ml de lactoferină umană și temperatura de 25°C și pH 6, are loc o interacțiune spontană de natură electrostatică ce rezultă în producerea de complecși lactoferină-polizaharidă.

S-a constatat, că procesul de oxidare forțată a uleiurilor din semințe de struguri, miez de nucă, germeni de porumb se finalizează în aproximativ 600 ore. Acțiunea de inhibiție a fost demonstrată prin aplicarea antioxidanților α -tocoferol, L-ascorbic acid 6-palmitat, n-octyl galat, extract matcha.

Au fost determinate legăturile cinetice și constantele de transformare fotochimică a substanțelor tiolice în mediul acvatic, care vor fi utilizate pentru prognozarea proceselor ecochimice în apele de suprafață. Rezultatele cercetării au justificat un set de indicatori noi pentru evaluarea și prezicerea calității apei naturale pe baza stării sale redox, a capacității de autoepurare și de inhibare a generării radicalilor liberi pentru ajustarea și monitorizarea mediului acvatic natural, care au fost propuși în RM pentru evaluarea calității apelor de suprafață.

S-a studiat procesul de degradare al poluanților din sisteme omogene și eterogene ce conțin antibiotice și s-au stabilit parametri fizico-chimici care influențează performanța de epurare.

În baza unei noi abordări a cineticii proceselor chimice a fost dezvoltată strategia prelucrării statistice a infecțiilor virale și prognozei pandemiei COVID-19.

Summary

The research results within the project no. 20.80009.5007.27 from 2021 have had an interdisciplinary approach in the study of mechanisms with the participation of antioxidants and the formed intermediates, and have broadened and improved existing theories on the elementary act of electron and proton transfer. For this, combined techniques were involved, including kinetic experimental methods, quantum-chemical calculations and mathematical modeling.

A new stage has been launched in our advanced studies in the field of ecological chemistry of the aquatic environment, the role of substances with oxidizing and reducing properties as well as a whole series of chemical elements, determined by the neutron activation method, has been revealed. This ambitious research was based on completely new approaches, attracting other disciplines, partners and complemented the theory of redox processes with visions and ideas justified by researchers from IC, USM and UTM.

A number of 45 isomers of dihydroxyfumaric acid were identified, including 23 keto- and 22 enediolic forms, three enediolic forms being the most stable, and their geometric isomerization and tautomerization were studied in B3LYP theory, using the set 6-311++G(2df, 2p) in gas phase and aqueous solution. Equilibrium constants were calculated, along with direct and reverse reaction rates for isomerization and tautomerization reactions.

The investigation of the mechanisms describing the antioxidant activity of dihydroxyfumaric acid and its derivatives has been initiated. The antioxidant activity of catechin has been tested in the wine matrix and in the presence of ascorbic acid, which improves the reducing power of catechin. In the presence of tartaric and citric acids, resveratrol has a lower antioxidant activity, which attests to an antagonistic effect between the given compounds.

The studied food phenoxyl acids demonstrated the antioxidant activity in the test with the cation-radical ABTS*+ exclusively in the form of anions, which form complexes with charge transfer with this radical cation. A quantitative assessment of their antioxidant activity was possible taking into account the geometric and electronic characteristics of these complexes, including the dependence on the nature of the solvent used, as well as the possible tautomeric forms of the anions of the studied acids.

A theoretical model for the kinetics of lipid peroxidation was presented, which takes into account the synergistic effect of vitamins C and E.

Possible interactions between human lactoferrin molecules and polysaccharides with antioxidant activity (beta-glucan and arabinogalactan) were studied using small-angle X-ray/ neutron scattering techniques. The obtained results indicate that at a concentration of 10 mg/ml of human lactoferrin and a temperature of 25°C and pH=6, there is a spontaneous electrostatic interaction resulting in the production of lactoferrin-polysaccharide complexes.

It was found that the process of forced oxidation of oils from grape seeds, walnut kernels, corn germs is completed in about 600 hours. The inhibitory action was demonstrated by the application of the antioxidants α -tocopherol, L-ascorbic acid 6-palmitate, n-octyl gallate, matcha extract.

The kinetic laws and constants of photochemical transformation of thiol substances in the aquatic environment have been determined, which will be used in the forecasting of ecochemical processes in surface waters. The research results justified a set of new indicators for assessing and predicting natural water quality based on its redox status, self-purification capacity and inhibition of free radical generation to adjust and monitor the natural aquatic environment, which were proposed in Moldova for quality assessment surface waters.

The process of degradation of pollutants from homogeneous and heterogeneous systems containing antibiotics was studied and the physico-chemical parameters that influence the treatment performance were established.

Based on a new approach to the kinetics of chemical processes, the strategy for the statistical processing of viral infections and the prognosis of the COVID-19 pandemic was developed.