

Seminario de Química Orgánica

Miércoles 6 de noviembre de 2024, 13 hs.

AULA SEMINARIO DQO – 3º piso – PAB. II – CIUDAD UNIVERSITARIA

AULA VIRTUAL DQO: <https://zoom.us/my/qo.aula01> - Clave: exactas20

La charla se transmitirá en vivo:

YouTube: <https://www.youtube.com/channel/UCyLYRdx196IH55Do6PVMzXA>

"Complejación con metales y adición post-columna: dos herramientas de utilidad en metabolómica y Productos Naturales".

Dra. Gabriela M. Cabrera

UBA - Facultad de Ciencias Exactas y Naturales -

Departamento de Química Orgánica - Investigadora de UMYMFOR (CONICET-UBA)

La identificación de metabolitos continúa siendo un punto crítico en metabolómica. Si bien el uso de bases de datos, crecientes en número, parecería resolver la cuestión, el número de metabolitos accesibles es aún limitado considerando el universo existente de metabolitos pertenecientes a especies biológicas distintas. En este sentido, algunos objetivos del trabajo consisten en encontrar metodologías sencillas de implementar para colaborar con la elucidación estructural de metabolitos, diferenciar isómeros y conocer sus propiedades de coordinar metales.

En nuestro grupo trabajamos en la diferenciación de isómeros por Espectrometría de Masa a través de la complejación con metales. Comenzamos con la diferenciación de isómeros posicionales de moléculas aromáticas pequeñas, por infusión de mezclas analito-metal con diferentes metales empleando ESI como fuente de ionización. Estos resultados, asistidos por cálculos de modelado molecular de los complejos y mediciones de las $E1/2$, condujeron al análisis de moléculas más complejas como cardenólidos y hormonas esteroideas. En este último caso la motivación no fue solamente la diferenciación de los isómeros, sino el posible papel de la complejación con Ca respecto de su bioactividad.

Como el objetivo final es la aplicación de la metodología al análisis por HPLC-MS, se investigó la adición post-columna de soluciones de sales de metales. En particular, este análisis aportó mucha información para cepas productoras de péptidos o depsipéptidos cíclicos como ciclosporinas o sansalvamidas, que complejaron metales de interés biológico como Mg, Ca y Cu. A partir de cadophorinas, heptapéptidos cíclicos que complejan metales divalentes, se estudió la respuesta por HPLC-MS y adición post-columna de sales de Mg, Ca, Sr, Cu y Zn, y mezclas de ellos, y se pudieron sacar conclusiones respecto de la selectividad cinética por los distintos iones metálicos.

Pero la adición post-columna no solamente es útil para complejar metales, sino que permite realizar reacciones de caracterización de metabolitos. Una prueba de concepto se realizó con la reacción de compuestos carbonílicos con adición post-columna de fenilhidrazina. Se probó con ESI, APCI y APPI como fuentes de ionización, con compuestos carbonílicos de variadas estructuras y extractos fúngicos adicionados con compuestos carbonílicos o extractos de plantas conocidas por contener algunos compuestos de este tipo, obteniéndose los productos de reacción.