

Estudo do Efeito da Protonação da Norepinefrina na Sua Estrutura Eletrônica e Espectro de UV-vis

Arsênio P. de V. Neto^a (PG), Sara F. de A. Morais^a (PG), Davi A. C. Ferreira^a (PQ), Heibbe C. B. de Oliveira^a (PQ).

^a Universidade de Brasília, Instituto de Química, Campus Darcy Ribeiro, Brasília, DF.

Palavras-chave: Norepinefrina, TD-DFT, NBO, Efeito de Protonação.

INTRODUÇÃO

A norepinefrina, é uma importante catecolamina que atua como hormônio e neurotransmissor e tem sido associada à alguns processos fisiológicos como ansiedade e stress. Ela é secretada a partir dos neurônios noroadrenérgicos no sistema nervoso central e no sistema nervoso simpático e interage com seus biorreceptores na forma protonada.

Devido a sua grande importância em sistemas biológicos e para melhor entender os efeitos da sua protonação, o objetivo deste trabalho foi estudar a estrutura na norepinefrina neutra (Nep-N) e protonada (Nep-P) por uma análise de carga e análise NBO e observar o efeito de sua protonação do espectro de UV-vis.

METODOLOGIA

Os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados no programa Gaussian09, usando o nível de cálculo M062X/6-311+G(d,p) para otimização das estruturas e cálculo de NBO e PBE1PBE/cc-pvdz a sua vertente dependente do tempo (TD-DFT), para o cálculo de UV-vis onde todas as moléculas foram otimizadas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ao analisar a estrutura eletrônica da norepinefrina observa-se que a protonação ocorre especificamente sobre o átomo de nitrogênio frente aos grupos –OH. Essa observação é consequência direta da disponibilidade eletrônica do grupo amina. Analisando a distribuição de cargas NBO na Nep-N e Nep-P observou-se maior deslocalização de carga do tipo $n_O \rightarrow \pi_{C-C}^*$ na Nep-P o que indica uma deslocalização de carga para o anel devido ao polarização da densidade eletrônica do anel em função do momento de dipolo criado pela protonação; que leva a um efeito indutivo retirador em direção à amina protonada em busca de estabilizar a carga positiva. Essa deslocalização de carga, em função da protonação, diminui a energia necessária para transições eletrônicas no anel

catecólico, corroborando dados experimentais (Figura 1).

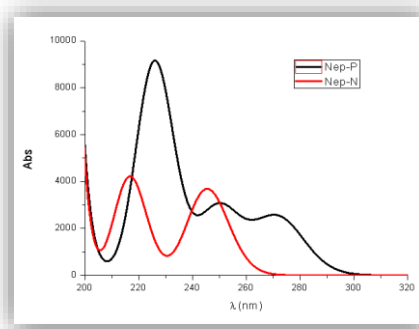


Figura 1. Espectro de UV-vis da norepinefrina neutra e protonada.

Experimentalmente observa-se uma banda de absorção no UV-vis na faixa de 280 nm o que é observado no espectro teórico calculado para a Nep-P, o que mostra que a estrutura eletrônica desta é a que mais se assemelha de dados experimentalmente observados, em que o solvente (água) desempenha papel fundamental. Cálculos de estado de transição com efeito de solvente explícito em meio ácido apontam forte tendência à protonação; indicando que em meio solvente, em sistemas biológicos, que deveriam apresentar uma certa $pH < 7,0$ a protonação é favorecida.

CONCLUSÕES

Os cálculos prévios e análise de NBO apontam tendência de protonação da epinefrina em meio ácido em um favorecimento das transições eletrônicas no anel catecólico na Neo-P levando a um deslocamento batocrômico no espectro de UV-vis. Comportamento que se aproxima mais dos resultados experimentais

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES e CNPq.

¹ Pradhan, T.; Jung, H. S.; Jang, J. H.; Kim, T. W.; Kang, C.; Kim, J. S. Chem. Soc. Rev., 43, 4684, (2014).