

FOTOFÍSICA DE AMINOÁCIDOS: ESPECTRO DE ALANINA Y ALANILALANINA

Facundo Barraqué, Adela E. Croce y Carlos J. Cobos

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA).
Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata.
Casilla de Correo 16, Sucursal 4, La Plata (1900). acroce@inifta.unlp.edu.ar

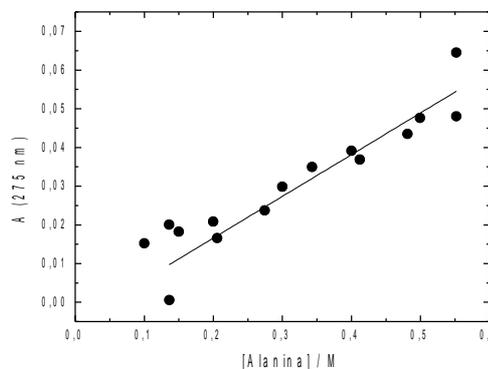
Introducción. El hecho de haberse encontrado aminoácidos entre los productos de hidrólisis de material extraído de meteoritos, ha sugerido la hipótesis sobre el origen de las moléculas prebióticas en la Tierra precámbrica, de que se formaron en ambientes extraterrestres y han sido transportadas en meteoritos, polvo estelar y cometas [1]. Para evaluar la disponibilidad de aminoácidos extraterrestres se requiere examinar su velocidad de descomposición y oligomerización inducidas por fuentes de energía estelares. Por otra parte, si bien se ha propuesto el uso de láseres de femtosegundos para su uso en nanomedicina, con la participación de tejidos vivos, aún no existen estudios confiables sobre la interacción involucrada [2]. Por tales motivos, como paso previo a los estudios fotobiológicos, resulta de interés el estudio de la fotofísica de compuestos sencillos de interés biológico tales como los aminoácidos y los dipéptidos. Entre ellos, alanina es el aminoácido quiral más sencillo que se encuentra en la naturaleza. Sin embargo, a pesar de los numerosos estudios experimentales sobre aminoácidos y compuestos relacionados, no existen aún resultados confiables sobre la interpretación de sus espectros UV [3,4]. Por su parte, con respecto a los dipéptidos, en particular, alanilalanina, se han realizado algunos estudios espectroscópicos y espectrofotométricos en películas delgadas [5].

Objetivos. Se propone la obtención del espectro UV de alanina y de alanilalanina en solución acuosa en condiciones de pH neutro, por encima de sus puntos isoeléctricos respectivos, y su ulterior interpretación con las herramientas de la Química Cuántica.

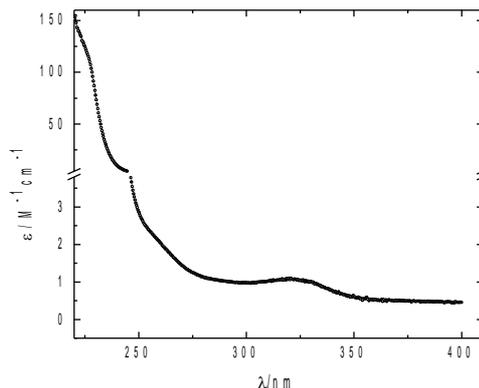
Resultados y conclusiones. A partir de medidas realizadas empleando un espectrofotómetro Cary 300 se obtuvo el espectro de alanina, que se encuentra en buen acuerdo con estudios previos [4,6] tal como se muestra en la figura siguiente donde se presenta el gráfico de Lambert-Beer a 275 nm.

En efecto, el coeficiente de absorción molar a 275 nm calculado a partir de la pendiente es de $(0,0108 \pm 0,015) \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, de acuerdo con el que se obtiene de la referencia 4. Se realizaron cálculos de los estados electrónicos de la alanina utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad dependiente del Tiempo (TD-DFT) al nivel OLYP/6-311++G(d,p) con la consideración implícita de la solvatación con el modelo CPCM.

Se encontró que el funcional puro OLYP reproduce mejor los datos experimentales que el híbrido O3LYP que predice un máximo en 241 nm. Esta tendencia se observó para el funcional B3LYP y otros de última generación, resultados que no se incluyen en este resumen por simplicidad.



Se analizó el espectro electrónico del anión de la alanilalanina utilizando los siguientes funcionales de última generación: M06-2X, wB97XD, CAM-B3LYP, O3LYP y LC-wPBE. En todos los casos se empleó la base 6-311++G(d,p) y el modelo CPCM para considerar los efectos que genera el solvente. Se encontró que por debajo de 250 nm, donde la absorción es poco intensa, solamente el funcional O3LYP es capaz de reproducir aceptablemente los coeficientes de absorción medidos y el pequeño hombro localizado cerca de 320 nm. Para ello se supusieron transiciones electrónicas de forma Gaussiana con un ancho a su mitad de altura estándar de aproximadamente 0,4 eV. Entre 215 y 250 nm nuestras medidas se superponen con las realizadas en películas de 30 nm de espesor, cuyo espectro se extiende hasta 160 nm [5].



En esta región el modelo O3LYP sobrestima los coeficientes de absorción medidos, mientras que el funcional LC-wPBE es el que mejor explica los datos experimentales. A los efectos de interpretar el espectro en el intervalo 170 - 400 nm, se están realizando cálculos con el modelo ab initio de alto nivel EOM-CCSD, el cual normalmente provee valores precisos para las energías de excitación electrónicas pero requiere extensivos recursos computacionales. Por otra parte se espera que la subestimación de las fuerzas del oscilador, normalmente observada en el modelo TD-DFT, la cual es bien notable aquí por encima de 250 nm, se pueda mejorar con el modelo EOM-CCSD.

En esta región el modelo O3LYP sobrestima los coeficientes de absorción medidos, mientras que el funcional LC-wPBE es el que mejor explica los datos experimentales. A los efectos de interpretar el espectro en el intervalo 170 - 400 nm, se están realizando cálculos con el modelo ab initio de alto nivel EOM-CCSD, el cual normalmente provee valores precisos para las energías de excitación electrónicas pero requiere extensivos recursos computacionales. Por otra parte se espera que la subestimación de las fuerzas del oscilador, normalmente observada en el modelo TD-DFT, la cual es bien notable aquí por encima de 250 nm, se pueda mejorar con el modelo EOM-CCSD.

Referencias

- [1] Pissarello S., Zolensky M. and Turk K.A., *Geochim. Cosmochim.* 67 (2003) 1589.
- [2] Nakano H., Tamai N., Nii M., Tsukamoto M. and Abe N., *Journal of Laser Micro/Nanoengineering* 2 (2007) 102.
- [3] Osted A., Kongsted J., Mikkelsen K.V., Christiansen O., *Chem. Phys. Lett.* 429 (2006) 430.
- [4] Kumar S., Kumar Rai A., Rai S.B., Rai D.K., Singh A.N., Singh V.B., *J. Mol. Struct.* 791 (2006) 23.
- [5] Izumi Y. and Nakagawa K., *Orig. Life Evol. Biosph.* 41 (2011) 385.
- [6] Abu-Eittah R., Obaid A. Beashl S. and Diefallah E., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 61 (1988) 2609.