

## Um estudo computacional do papel dos hidrogênio benzílico e fenólico no caráter antioxidante do eugenol

José R. Cândido Júnior<sup>1\*</sup> (PG), Glaydson L. F. Mendonça<sup>1</sup> (PG), Adriana N. Corrêa<sup>1</sup> (PQ) Pedro de Lima Neto<sup>1</sup> (PQ) Valder N. Freire<sup>2</sup> (PQ), David L. Azevedo<sup>3</sup> (PQ), Luiz A. S. Romeiro (PQ)<sup>4</sup>.  
\*jjunior84@yahoo.com.br

1 – Dep. de Quím. Analítica e Físico Química – UFC - Campus do Pici, Bloco 940 CEP 60455-960 Fortaleza – CE.

2 – Dep. de Física – Campus do Pici, Bloco 922 CEP 60455-960 Fortaleza – CE.

3 – Dep. de Física – UFMA – Campus do Bacanga CEP 65080-040 São Luis –MA.

4 – Instituto de Química – UNB - Campus Darcy Ribeiro Campus CEP CEP: 70904-970 – Asa Norte – Brasília – DF.

Palavras Chave: Eugenol, antioxidante, DFT, solvatação.

### Introdução

O Eugenol (EUG) é a substância principal do óleo essencial do cravo-da-índia e tem importante função antioxidante. Um dos sítios para sua ação antioxidante é o grupo fenol, que age como doador de hidrogênio para radicais livres. Estudos computacionais realizados para a Capsaicina (CAP), que tem estrutura química semelhante a do EUG, chamaram atenção para o papel dos hidrogênios benzílicos (HB), os quais apresentaram teórica e experimentalmente ação antioxidante mais eficiente que o hidrogênio fenólico (HF) contra a oxidação por radicais hidroxila.<sup>1</sup>

Os radicais benzílicos (RB) do EUG apresentam-se mais conjugados que os da CAP, conferindo-lhes maior estabilidade. Testes com DPPH mostraram perda de atividade antioxidante para os derivados de EUG<sup>2</sup>, onde o grupo fenólico foi modificado quimicamente, o que põe em dúvida o maior papel antioxidante dos hidrogênios benzílicos.

Neste trabalho, mostramos por cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), que a atividade antioxidante dos HB do EUG é maior que a do HF em fase gasosa, em presença implícita de solventes (Água – H<sub>2</sub>O<sub>IMP</sub> e Metanol – Met<sub>IMP</sub>) e em presença de moléculas explícitas de água (H<sub>2</sub>O<sub>EXP</sub>).

### Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta as estruturas em 2D para o Eugenol (Figura 1-A), o radical fenólico (RF) (Figura 1-B) e os RB (Figuras 1-C e 1-D). As conformações de menor energia foram obtidas utilizando o método DFT-PBE1PBE/6-311+G(d,p) do programa Gaussian 09. Obtivemos que em fase gasosa, os RB apresentam maior estabilidade, média de 9,8 kcalmol<sup>-1</sup> em relação ao RF.

A presença de H<sub>2</sub>O<sub>IMP</sub> aumenta a estabilidade do RF em 3,8 kcal mol<sup>-1</sup>. Isto se deve à menor força de

ligação de hidrogênio (LH) do HF com o grupo O-CH<sub>3</sub> devido a mudança da constante dielétrica, facilitando a abstração deste hidrogênio.

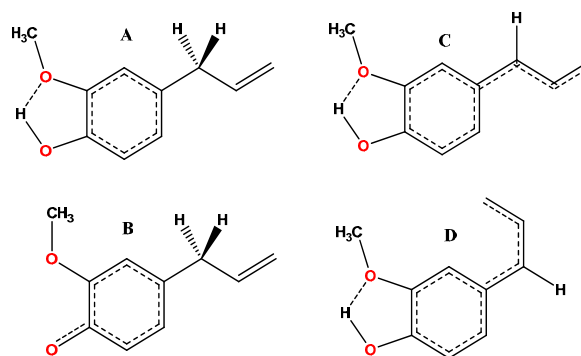


Figura 1. EUG (A), RF (B), RB<sub>1</sub> (C), RB<sub>2</sub> (D).

No entanto, RB<sub>1</sub> e RB<sub>2</sub> ainda mostram maior estabilidade em 6,5 kcal mol<sup>-1</sup> em relação a RF. Estes valores de estabilidade variam pouco, da ordem de 0,1 kcal mol<sup>-1</sup>, quando se muda a constante dielétrica da água para o metanol. Na presença de água explícita a abstração do HF é dificultada pelas LH formadas entre o grupo OH com o solvente. Com 19 moléculas de solvente aquoso, os RB se mostram 16,1 kcal mol<sup>-1</sup> mais estáveis em relação ao RF.

### Conclusões

A melhor atividade antioxidante, no vácuo e na presença de solventes implícito e explícito, dos HB no EUG mostram que a funcionalização do grupo OH não implica em perda de capacidade antioxidante, o que sugere uma incapacidade do tradicional teste de DPPH em detectá-la.

### Agradecimentos

CNPQ, CAPES, FUNCAP e FINEP

<sup>1</sup>Kogure et al, *Biochim et Biophys.Acta* **2002**, 1573, 84-92.

<sup>2</sup>Hidalgo et al, *Quím. Nova*, **2009** 32, N°. 6, 1467-1470.