

## Identificando os sítios preferenciais de solvatação da xilose

Miqueias M. Peixoto<sup>a</sup> (IC), Clarissa O. da Silva<sup>b</sup> (PQ)

<sup>a</sup>miqueiaspeixoto@ufrj.br

<sup>b</sup>clarissa-dq@ufrj.br

Palavras chave: Xilose, Sítios de Solvatação, Monossacarídeo, Descrição Teórica, Rotação Ótica.

### INTRODUÇÃO

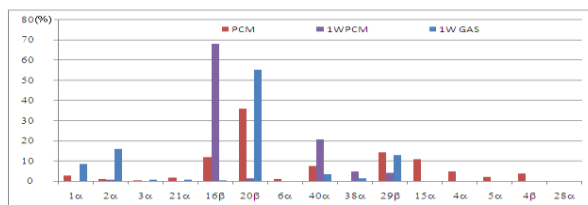
Neste trabalho pretende-se realizar a identificação dos sítios preferenciais de solvatação dos conformêros mais estáveis da molécula de xilose em solução aquosa<sup>1,2</sup>, com a consideração de até duas moléculas de água explícitas. Então, pretende-se avaliar o quanto a consideração destas moléculas explícitas do solvente interfere no equilíbrio anomérico (valores de população dos anômeros em solução), bem como no valor de rotação específica, quando comparados aos valores correspondentes obtidos somente na presença de um método contínuo para a descrição dos efeitos do solvente. Devido à versatilidade que os carboidratos possuem a nível conformacional, a rotação específica ( $[\alpha]_D$ ) será a propriedade intensiva escolhida para a análise destes conformêros.

### METODOLOGIA

Todos os cálculos de otimização realizados, iniciaram-se a partir das conformações mais abundantes em solução, encontradas em trabalho anterior<sup>2</sup>. A partir destas, explorou-se os efeitos das mudanças conformacionais na distribuição populacional do sistema, quando explicitada uma molécula de água, utilizando o funcional de densidade B3LYP com conjunto de funções de base 6-31+G(d,p). A identificação dos sítios de micro-solvatação obedeceu a um procedimento anteriormente utilizado com sucesso<sup>3</sup>, e baseia-se na identificação da região molecular onde se encontram os módulos dos maiores valores de carga depositados sobre a superfície da cavidade, que no modelo de contínuo polarizável utilizado, mimetiza a presença do solvente polarizado pela presença do soluto. Este procedimento foi proposto em virtude da interação estabelecida entre soluto e solvente ser de natureza predominantemente eletrostática.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir das informações conformacionais adquiridas neste estudo, prosseguiu-se aos cálculos de frequência para a determinação da distribuição populacional do sistema, fazendo uso das geometrias escolhidas nos cálculos de micro solvatação. Com as frequências determinadas e assumindo uma distribuição populacional de Boltzmann, verificou-se uma proporção anomérica ( $\alpha:\beta$ ) de aproximadamente (27:73), conforme segue no gráfico:



**Figura 1.** Gráfico de distribuição populacional do sistema em estudo (1WPCM), do trabalho anterior<sup>2</sup> (PCM) e de nossa análise preliminar (1WGAS).

### CONCLUSÕES

Observa-se que há uma mudança na abundância dos conformêros entre as descrições apresentadas, porém este fato não interfere de modo definitivo no equilíbrio anomérico  $\alpha:\beta$  (Exp.: 37:63; PCM: 34:66; 1WPCM: 27:73). Os cálculos de rotação específica utilizados para validar este estudo, indicam uma inversão de valores com a mudança de descrição ( $[\alpha]_D$ ): PCM = 19,61; 1WPCM = -4,83, onde ( $[\alpha]_D$ ) é dado em  $(\%(\text{dm}(\text{g}/\text{cm}^3)))$ . Este fato se deve, não a grandes mudanças nos valores individuais de rotação específica de cada conformêro analisado, mas devido à alteração na distribuição populacional do sistema micro solvatado.

### REFERENCIAS

- ANDRADE, R. R.; Silva, C. O. Mini-Review in Organic Chemistry (MROC) 8, 239 (2011)
- ANDRADE, R. R.; Silva, C. O. Carbohydr. Res. 350, 62 (2012)
- ORLOVA, A. V.; Andrade, R. R.; da Silva, C. O.; Zinin, A. I.; Kononov, L. O. ChemPhysChem. 15, 195 (2014)