

Influência da Presença de Moléculas do Solvente Explícitas no Estudo Conformacional de Monossacarídeos

Renato Andrade^a (PG), Clarissa Silva^a (PQ).

^a Dep. De Química-ICE, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, Rio de Janeiro

Palavras-chave: D-lixose, microsolvatação, razão anomérica, amostragem conformacional.

INTRODUÇÃO

A obtenção das conformações absolutas para os carboidratos não é uma tarefa simples. Este fato se deve à liberdade conformacional presente em suas estruturas. Por exemplo, a pentose D-lixose possui razão anomérica (α : β), em porcentagem, de 72:28. Dentre os 72% de α , 33% estão na forma cadeira 4C_1 e 39% na forma cadeira 1C_4 . Para o anômero β , 22% estão na forma cadeira 4C_1 e 6% na forma cadeira 1C_4 .¹ Mas experimentalmente não se tem acesso às orientações relativas dos grupos hidroxila destas moléculas. Somente estudos teóricos podem chegar a essas orientações relativas para os monossacarídeos.^{2,3} O objetivo deste trabalho é obter teoricamente as conformações absolutas para a molécula de D-lixose em solução aquosa.

METODOLOGIA

Partiu-se de três estruturas otimizadas. Duas para o anômero α (cadeira 4C_1 e 1C_4) e uma para o anômero β (cadeira 4C_1), que correspondem a uma ocorrência de 94% do total. Utilizou-se o programa CONFPO⁴ para gerar todas as 243 possibilidades conformacionais. Cálculos de otimização de geometria e frequência vibracional foram realizados para o sistema com e sem uma molécula de água explícita (1w). Todos os cálculos foram realizados utilizando Teoria do Funcional de Densidade, com o funcional B3LYP e conjunto de funções de base do tipo 6-31+G(d,p). Os cálculos em solução foram feitos utilizando o Modelo de Contínuo Polarizável (PCM).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Partindo de 243 possibilidades conformacionais, chegou-se a 55 conformações. Os resultados de razão anomérica (α : β) para o sistema em fase gasosa (FG), solução aquosa (PCM), Fase gasosa com uma molécula de água explícita (FG+1w) se encontram na Figura 1.

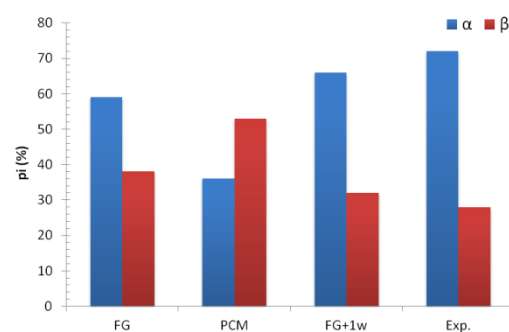


Figura 1: Valores de razão anomérica (α : β), em porcentagem, para a molécula da D-lixose em fase gasosa (FG), solução aquosa (PCM) e fase gasosa com uma molécula de água explícita (FG+1w).

Na Figura 1, percebe-se a solvatação (PCM) agindo de forma a inverter o sentido preferencial de abundância relativa, colocando o anômero β como aquele mais estável, e se distanciando do resultado experimental. Em FG+1w, há uma melhora no valor de α : β , aproximando-se este resultado daquele experimental.

CONCLUSÃO

A introdução de uma molécula de água explícita pode ser determinante para a obtenção das conformações mais abundantes envolvidas no equilíbrio anomérico de pentoses em solução aquosa. A próxima etapa do trabalho será a realização dos cálculos em PCM com uma molécula de água explícita (PCM+1w).

Agradecimento

Os autores agradecem ao CNPQ.

¹ K. S. Vijayalakshmi and V. S. R. Rao. *Carbohydr. Res*, 22, 413-424 (1972).

² Andrade, R. R.; Silva, C. O. *Mini-Rev. Org. Chem*, 8, 239–248 (2011);

³ Renato R. Andrade, Clarissa O. da Silva, *Carbohydr. Res*, 350, 62–67 (2012).

⁴ Leandro G. Alves, Renato R. Andrade e Clarissa O. da Silva. (Submetido).