

Obtenção dos confôrmeros mais abundantes da trealose

Cinthia Santos Soares* (IC), Clarissa Oliveira da Silva (PQ)

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rodovia BR-465, km 47, Seropédica, Rio de Janeiro CEP 23890-000

*cinthiasoares_css@hotmail.com

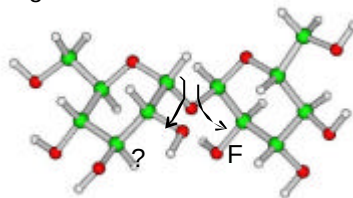
Palavras Chave: trealose, química quântica, conformações de dissacarídeos

Introdução

A trealose é um dissacarídeo formado por duas unidades de D-glicose, unidas de forma bem peculiar; o que lhe confere a propriedade de ser o único dissacarídeo não redutor assim formado.

Sendo os ângulos diedros da ligação glicosídica os principais parâmetros associados à energia de uma conformação¹, define-se F pela sequência de átomos O₅-C₁-O-C₁' e ? por C₁-O-C₁'-O₅'.

Figura 1. Ângulos diedros F e ? – trealose



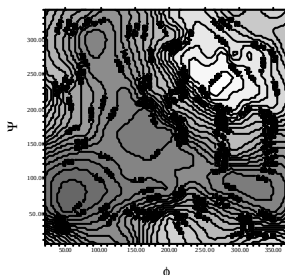
Dentre as propriedades mais importantes observadas para a trealose, destaca-se a sua capacidade em manter a integridade da membrana celular quando na ausência de água².

Então, por meio da química quântica, pretende-se investigar suas conformações e, a seguir, o tipo de interação existente no sistema trealose-membrana fosfolipídica. Para tal vêm sendo utilizados cálculos *ab-initio* HF/6-31G(d,p) para a descrição das interações responsáveis pela conformação de dissacarídeos: ligação hidrogênio, efeito anomérico e interações não-ligadas.

Resultados e Discussão

A etapa inicial consistiu na obtenção dos 5 confôrmeros de mínima energia, provenientes do mapa conformacional obtido em etapa anterior³.

Figura 2. Mapa conformacional relaxado HF/6-31G(d,p) em fase gasosa para a trealose (kcal/mol)



A etapa subsequente constituiu-se na minimização de todos os parâmetros geométricos, salvo os ângulos F e ?. A seguir, partindo das geometrias

obtidas na segunda etapa, relaxou-se também F e ?. Neste passo, foram realizadas correções

térmicas e entrópicas a fim de ajustar a temperatura em 298 K. Os dados obtidos são reportados abaixo.

Tabela 1. Confôrmeros completamente otimizados. Energias em kcal/mol e ângulos em graus

Confôrmeros	?U	?G	F	?
A, B e E	0	0	78,06	81,62
C e D	4,009	5,351	179,16	179,32

U_{abs}=-1290,715978 u.a.; G_{abs}=-1290,364328 u.a.: confôrmero A
Estes resultados fazem concluir que os confôrmeros A, B e E são na verdade uma única estrutura, assim como C e D. Posteriormente, foram calculadas as populações de Boltzmann para cada confôrmero em fase gasosa: A-99,99% e C-0,01%.

A fim de obter as propriedades do sistema quando este vem solvatado, o modelo PCM foi adotado. Este propõe tratar o soluto quanto-mecanicamente, enquanto que o solvente é tido como um contínuo. A tabela 2 reporta dados desta fase do trabalho.

Tabela 2. Valores de energia em kcal/mol para os confôrmeros solvatados

Confôrmero	?U	?G	?G _{solv}
A	0	0	-17,54
B	6,2845	0,03389	-17,50
C	0,00941	0,03389	-17,50
D	6,8524	5,0207	-16,52
E	0,10981	0,14056	-17,39

U_{abs}=-1290,744732 u.a.; G_{abs}=-1290,743910 u.a.: confôrmero A

Conclusões

Até o presente momento, os dados sugerem poucos confôrmeros significativos para a trealose; o que está de acordo com outros estudos que revelam extrema rigidez para a molécula de trealose⁴.

Para validação das estruturas serão calculadas as constantes de acoplamento de spin heteronuclear para o seguimento C-O-C-H da ligação glicosídica dos confôrmeros mais abundantes em fase aquosa.

¹ Woods, R. J.; Lipkowitz, K. B.; Boyd, D. B. *New York*. **1996**, 9.

² Leopold A. C. *Ithaca: University Press*. **1986**, 10.

³ Artigo em preparação.

⁴ Kuttel, M. N.; Naidoo, K. J. **2005**, 340.