

Estudo da formação e do reconhecimento quiral nos complexos supramoleculares entre D/L-triptofano e 2-hidroxiopropil- β -ciclodextrina.

Luiz Fernando B. Malta * (PG),¹ Letícia M. Lery (PG),² Paulo M. Bisch (PQ),² Marta E. Medeiros (PQ),¹ Octavio A. C. Antunes (PQ)¹. *lfbrumalta@click21.com.br.

¹Instituto de Química, Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza, Universidade Federal do Rio de Janeiro

²Instituto de Biofísica, Centro de Ciências da Saúde, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Palavras Chave: *Espectroscopia Infravermelho, MALDI-TOF, Espectroscopia UV-vis, Ciclodextrina*

Introdução

Uma das propriedades atribuídas às ciclodextrinas é o reconhecimento quiral. Há o emprego de formas nativas e modificadas como seletores quirais em separações de racematos utilizando eletroforese capilar¹ e cromatografia líquida de alta resolução². Um dos casos é a detecção e quantificação de traços do isômero D de α -aminoácidos em urina humana e em amostras comerciais de L-aminoácidos³. Para o progressivo aperfeiçoamento da separação quiral, é necessário o emprego de formas modificadas de ciclodextrina ainda não estudadas para este fim. O objetivo deste trabalho é estudar o complexo supramolecular formado entre as formas D e L do triptofano e a 2-hidroxiopropil- β -ciclodextrina (HPCD) e a possibilidade de reconhecimento quiral por parte desta.

Resultados e Discussão

A obtenção dos complexos supramoleculares no estado sólido se deu em duas etapas: i) solubilização de quantidades equimolares de D ou L-triptofano (forma zwitterionica) e 2-hidroxiopropil- β -ciclodextrina em água Milli-Q; ii) evaporação completa do solvente a temperatura ambiente sob agitação magnética. Estes complexos foram analisados por Espectroscopia Infravermelho (EI), com resolução 1 cm^{-1} e 128 acumulações, como também a mistura mecânica 1:1, a HPCD e o D/L-triptofano. Os espectros das misturas mecânicas e dos complexos foram subtraídos daquele da HPCD e comparados entre si e com aqueles do D/L-triptofano. Para os complexos, verificou-se o desaparecimento da banda de estiramento NH em 3406 cm^{-1} e a diminuição da intensidade da deformação angular de CH aromático fora do plano em 745 cm^{-1} o que evidencia o encapsulamento do grupo indol. Ocorre também o desaparecimento da banda de deformação angular assimétrica NH_3^+ ($\beta_{\text{as}} \text{NH}_3^+$) em 1666 cm^{-1} e o aparecimento da banda em 1627 cm^{-1} : esta foi deconvoluída utilizando o programa OMNIC 3.1, revelando contribuições em 1630 e 1600 cm^{-1} . Tais modos podem estar relacionados, respectivamente, ao estiramento assimétrico de COO^- (originalmente 30^o Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

presente em 1590 cm^{-1}) e $\beta_{\text{as}} \text{NH}_3^+$ do triptofano "livre", isto é, sem a presença de ligações H com moléculas de triptofano vizinhas⁴. Assim, os deslocamentos observados confirmam a formação dos compostos de inclusão ao evidenciar o colapso de interações intermoleculares $\text{NH}_3^+ \cdots \text{COO}^-$. A Espectrometria de Massas MALDI-TOF foi empregada para acompanhar a geração destes complexos supramoleculares. Misturas 1:1 de HPCD e D/L-triptofano foram preparadas a partir de soluções aquosas 0,5 mM e lidas até 7 dias depois. Foi empregada matriz de ácido alfa-ciano-4-hidroxicinamico a qual foi misturada 1 μL de cada amostra. Para todas as amostras testadas, foi verificado apenas a HPCD sem D/L-triptofano incluídos; entretanto foram detectados picos de baixa intensidade dos complexos de HPCD com o D/L-triptofano metil éster, provavelmente presentes como impurezas nos respectivos aminoácidos. Assim, o modo de ionização branda da técnica utilizada não permitiu evidenciar a formação do composto de inclusão, confirmada em estado sólido por EI. Tal hipótese é corroborada pelos baixos valores de constante de formação K, de 15 ± 2 e $2,4 \pm 0,3$, calculadas, respectivamente, para HPCD-Dtriptofano e HPCD-Ltriptofano utilizando Espectroscopia UV-vis⁵. Verifica-se também que com valores de K diferentes para D e L evidencia-se reconhecimento quiral.

Conclusões

A formação de compostos de inclusão em estado sólido entre HPCD e D/L-Triptofano foi confirmada por Espectroscopia Infravermelho. Entretanto tais complexos não foram detectados por EM-MALDI-TOF, o que aponta para uma fraca interação hospedeiro-convidado, confirmado pelos baixos valores de constante de formação, K. Os diferentes valores de K para os isômeros D e L indicam reconhecimento quiral

Agradecimentos

CAPES; CNPq; FAPERJ

¹ Altria, K.D.; Harkin, P. e Hindson, M.G. *J. Chromatogr. B* **1996**, 686, 103.

² Moeder, C.; O'Brien, T.; Thompson, R. e Bicker, G.J. *J. Chromatogr. A* **1996**, 736, 1.

³ Armstrong, D.W.; Duncan, J.D.; Lee, S.H. *Amino Acids***1991**, 1, 97.

⁴ Cao, X. e Fisher, G. *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 9995.

⁵ Malta, L.F.B.; Senra, J.D.; Medeiros, M.E. e Antunes O.A.C. *Supramol. Chem.* **2006**, 18, 327.