

Elucidação do mecanismo de reconhecimento quiral de α -aminoácidos em CLEC: um estudo teórico-experimental

Jaqueline D. Senra (PG), Luiz Fernando B. Malta (PG), Rodrigo J. Correa (PQ), Patricia M. P. Ceva-Antunes (PQ) e Octavio A. C. Antunes* (PQ) , octavio@iq.ufrj.br

Instituto de Química, UFRJ, CT, BI A 641, Cidade Universitária, Rio de Janeiro RJ 21941-590, Brasil.

Palavras Chave: α -aminoácidos, cromatografia líquida quiral, cálculos ab-initio .

Introdução

A cromatografia quiral com troca de ligantes (CLEC) é uma das mais úteis ferramentas utilizadas na separação de misturas racêmicas, em especial devido aos menores custos comparados ao uso de colunas quirais. Neste modo de resolução, complexos diastereoisoméricos transientes formados entre cada enantiômero e um complexo homoquiral presente na fase móvel podem ocorrer após uma troca parcial de ligantes.

Nosso interesse em separações rotineiras de α -aminoácidos levou-nos à investigação de hipóteses previamente sugeridas¹ sobre o mecanismo de reconhecimento quiral no sistema constituído pelo complexo homoquiral Cu(II)/L-fenilalanina e os racematos dos α -aminoácidos alanina, valina, leucina e metionina. Estudos teóricos apontaram para a formação preferencial de um dos possíveis diastereoisômeros do complexo homoquiral com Cu(II), o que corrobora a ordem de eluição cromatográfica.

Resultados e Discussão

Os valores para as enantiosseletividades dos racematos estão indicados na Tabela 1. Em todos os casos, a ordem de eluição observada foi D→L indicando que o complexo hetero-quiral formado com o enantiômero L apresenta interações mais fortes com a fase estacionária. Tendo em vista as possíveis configurações cis e trans na esfera de coordenação do metal, este resultado sugere uma estrutura onde os grupos R orientam-se para o mesmo sentido no complexo hetero-quiral formado após a troca parcial de ligantes (Figura 1).

Tabela 1. Enantiosseletividades (a)

	Ala	Val	Leu	Met
a	1,44	1,69	1,18	1,16

* Condições de análise: coluna SUPELCOSIL LC-C18-DB; Eluente: 1mmol.L⁻¹ Cu(OAc)₂ e 2mmol.L⁻¹ L-Phe em H₂O ou H₂O:MeOH (95:5 ou 85:15); 1,0mL/min.

Figura 1. Modelos de interações intermoleculares seletivas entre os complexos hetero-quirais e a fase estacionária C18.

INSERIR FIGURA 1

Assumindo que o grupo R não influi na configuração metal-ligante, as geometrias e energias para os 2 possíveis complexos homoquirais foram otimizadas no nível UB3LYP/6-311++G**//UB3LYP/6-31G* com lan12dz para o átomo de Cu. A partir da otimização das estruturas, os valores de energia para ambos os diastereoisômeros foram usados para avaliação do quociente de população. A barreira de energia calculada entre os 2 isômeros foi de 52.0 kJ.mol⁻¹, indicando que o diastereoisômero trans deve ser favorecido neste processo. A análise de algumas bandas no IV distante, em solução, também mostra boa correlação com o espectro obtido a partir da otimização das estruturas².

Conclusões

Os resultados experimentais foram confirmados pelos cálculos teóricos, indicando que o complexo com a configuração trans deve ser preferencialmente formado antes e após a troca de ligantes, o que explica o perfil de separação durante o reconhecimento quiral.

Agradecimentos

CNPq, FAPERJ, CAPES.

¹ Nazareth, P.M.P.; Antunes, O.A.C. *J. Braz. Chem. Soc.* **2002**, *13*, 658.

² Senra, J.D.; Malta, L.F.B.; Ceva-Antunes, P.M.N.; Correa, R.J.; Antunes, O.A.C. *Inorg. Chim. Acta*, submetido.

FIGURA 1 (A SER INSERIDA NO ESPAÇO ACIMA INDICADO)

