

Dissociação iônica das biomoléculas cisteína e metionina fotoionizadas por radiação síncrotron nas regiões do VUV e raios-X

Alexandre F. Lago^{1*} (PQ), Reinaldo L. Cavasso-Filho¹ (PQ), Arnaldo N. de Brito² (PQ)
E-mail: alexandre.lago@ufabc.edu.br

¹ Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Santo André –SP, 09090-400, Brasil

² Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Box 6192, Campinas, SP, 13084-971, Brasil

Palavras Chave: Biomoléculas, Dissociação iônica, Radiação Síncrotron, Espectroscopia

Introdução

Neste trabalho são apresentados resultados recentes do estudo da excitação eletrônica, fotoionização e dissociação iônica em fase gasosa, para importantes aminoácidos contendo enxofre em sua formulação (cisteína e metionina). A cisteína (C₃H₇NO₂S) e metionina (C₅H₁₁NO₂S) são aminoácidos não polares e hidrofóbicos altamente relevantes como componentes de proteínas e enzimas.

Diversas técnicas instrumentais têm sido rotineiramente empregadas na análise e caracterização de biomoléculas. Dentro desse universo são, entretanto, reduzidos em termos relativos, os esforços dedicados ao estudo experimental da estrutura eletrônica e fotofísica destes compostos. Em relação à espectrometria de massa, por exemplo, são praticamente nulos os estudos dedicados aos processos de fragmentação iônica induzidos pela interação com fótons de alta energia. Por outro lado, o advento recente de técnicas de tempo-de-vô (TOF-MS) acoplado a fontes de luz na região do ultravioleta de vácuo e raios-X, tais como lâmpadas de descarga em gases e luz síncrotron, permitem a observação de novas vias de fragmentação em moléculas poliatômicas, associadas com a excitação de elétrons tanto de valência quanto de camadas internas.

Para tais estudos, utilizamos a técnica experimental de espectrometria de massas por tempo de vôo^{1,2}, no modo de coincidência 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

fotoelétron-fotoíon e radiação síncrotron na faixa de energia cobrindo as regiões do ultravioleta de vácuo (VUV) e raios-x moles. Dentro de nosso conhecimento, nenhum estudo semelhante está descrito na literatura.

Resultados e Discussão

A espectrometria de massas por tempo de vôo foi empregada nos modos de coincidência simples (PEPICO) e múltipla (PEPIPICO), juntamente com a espectroscopia de rendimento iônico e radiação síncrotron, com o intuito de elucidar as rotas de dissociação iônica para estas moléculas como função da energia dos fótons, cobrindo a região de valência assim como as bordas de ionização interna dos átomos de enxofre (S 2p), carbono (C 1s), nitrogênio (N 1s) e oxigênio (O 1s). Os fragmentos iônicos formados e suas abundâncias relativas foram determinadas a partir da análise dos picos nos espectros de coincidência elétron-íon. A partir dos espectros de produção total de íons, que se assemelha ao espectro de fotoabsorção, foi possível determinar energias das ressonâncias de camadas internas e suas características espectrais. As principais rotas de dissociação foram analisadas.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq, LNLS

¹ Lago, A.F.; Coutinho, L.H.; Marinho, R.R.T.; Naves de Brito, A.; de Souza, G.G.B., *Chem. Phys.* **2004**, 307, 9.

² Pilling, S.; Lago, A.F.; Coutinho L. H.; Castilho, R.B.; de Souza, G.G.B.; Naves de Brito, A. *Rapid Comm. Mass Spectr.*, **2007**, 21, 3646.