

Influência das hidroxilas secundárias na ligação glicosídica em dissacarídeos

Tiago S. M. Lemos ⁽¹⁾ (IC)*, Clarissa O. da Silva ⁽¹⁾ (PQ)
 *_tsmlemos@hotmail.com

⁽¹⁾Dequim-ICE / UFRuralRJ / BR-465 km 7 / Seropédica, RJ - Brasil.

Palavras Chave: Análise conformacional, carboidratos, celobiose, hidroxilas secundárias.

Introdução

Conformações de dissacarídeos são primeiramente determinadas pelos valores dos ângulos diedros ϕ e ψ que definem a ligação glicosídica¹.

Este trabalho tem como propósito investigar como a posição das hidroxilas secundárias na geometria de partida afeta a posição das regiões de menor energia em mapas conformacionais obtidos para dissacarídeos, pois estudos recentes² de conformeros que diferem entre si somente na conformação dos grupos exocíclicos mostram que eles podem ter diferenças de energia de até 18kcal/mol.

O dissacarídeo escolhido para a realização deste trabalho foi a celobiose². A fim de descrever a influência das hidroxilas secundárias da geometria de partida nos ângulos glicosídicos foram contruídos três mapas conformacionais usando metodologia ab initio em nível B3LYP/6-31+G(d,p).

Cada mapa conformacional foi construído usando em todo o processo a mesma geometria de partida e, as três geometrias de partida utilizadas (uma para cada mapa) diferem entre si pela orientação das hidroxilas secundárias, escolhida de modo que o efeito de cooperatividade estivesse presente³.

Resultados e Discussão

Os mapas conformacionais obtidos foram:

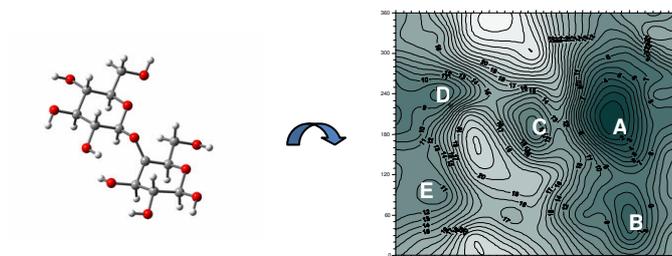
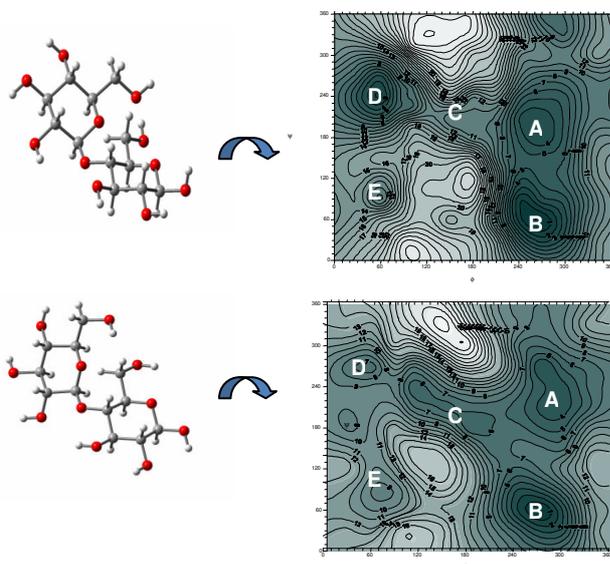


Figura I. Geometrias de partidas com os respectivos mapas conformacionais obtidos.

Região	Conformação das hidroxilas secundárias					
	AA		CC		CC	
	ϕ	ψ	ϕ	ψ	ϕ	ψ
A	260°	195°	287°	230°	278°	205°
B	260°	60°	267°	57°	300°	55°
C	175°	200°	155°	208°	178°	182°
D	60°	240°	50°	268°	55°	238°
E	60°	90°	70°	85°	48°	90°

Tabela I. Valores de ϕ e ψ que definem as regiões de menor energia

Conclusões

Devido à semelhança que os mapas apresentam, pode-se concluir que se uma mesma geometria de partida, construída de modo que o efeito de cooperatividade esteja presente, for utilizada em todo o processo de construção do mapa conformacional, a posição das regiões de menor energia não será afetada, entretanto nada se pode afirmar quanto às respectivas profundidades relativas. Para tal, encontra-se em andamento o processo de amostragem em cada mapa, de modo que se possa quantificar a interferência da orientação das hidroxilas secundárias nos diferentes mínimos locais.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq e a Faperj pelo apoio financeiro para o desenvolvimento deste trabalho.

¹ Soares, C. S.; Silva, C. Da, *Química Nova* **2008**, v.31, n.2, 280-284.

² French, A; Johnson, G. P., *Mol Simulation* **2008**, 34, 365

³ Klein, R. A., *J. Am Chem. Soc.* **2002**, 124, 13931