

## RMN na avaliação do comportamento conformacional do Éster Etilico da L-Cisteína.

Larissa Sens<sup>1\*</sup> (IC), Roberto Rittner<sup>2</sup> (PQ) e Barbara Celânia Fiorin<sup>1</sup> (PQ).

<sup>1\*</sup> Departamento de Química - UEPG - Av. Carlos Cavalcanti, 4748 CEP: 84030-900 – Ponta Grossa – PR, email: larissasens@hotmail.com. <sup>2</sup> Laboratório de Físico-Química Orgânica - Instituto de Química – UNICAMP – Caixa Postal, 6154 CEP: 130840-971 – Campinas - SP.

Palavras Chave: Análise Conformacional, Cisteína, RMN.

### Introdução

Todas as proteínas são sintetizadas a partir da ligação em sequência de apenas 20 aminoácidos. A cisteína (Cys) está entre esses aminoácidos, sendo o único que apresenta o grupo tiol (SH), conferindo a capacidade de formar ligações dissulfeto. É um aminoácido produzido pelo organismo, não-essencial, podendo ser metabolizado de várias formas, a via escolhida é determinada pelas necessidades da célula. [1]

Alguns estudos apontam que aminoácidos livres encontrados no intestino, como a cisteína, aumentam a absorção da espécie férrica, pois formam quelatos solúveis com o ferro. [2,3]

O objetivo desse trabalho é a obtenção do éster etílico da L-cisteína (EECys) e a realização de uma investigação estrutural através de cálculos teóricos e RMN.

### Resultados e Discussão

O composto EECys foi obtido a partir da conversão do cloridrato de éster etílico da L-cisteína, um composto comercial. Para isso agitou-se em um balão de fundo redondo o respectivo cloridrato, zinco em pó e diclorometano durante 72 horas, o resultado foi um sólido branco com um rendimento de 97%, o EECys (Figura 1).

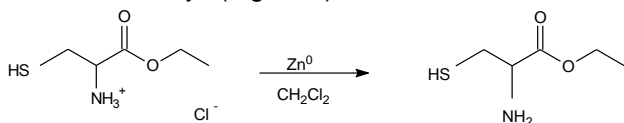


Figura 1. Reação de obtenção do EECys.

Após a síntese do EECys foram adquiridos espectros de RMN de <sup>1</sup>H em D<sub>2</sub>O e CDCl<sub>3</sub>.

Nos experimentos de RMN foram avaliadas as constantes de acoplamento geminal (<sup>2</sup>J<sub>HH</sub>) e vicinal (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub>) que ocorre nos hidrogênios metilênicos do C<sub>1</sub> (Figura 2.a). Esses hidrogênios são diastereotópicos, vizinhos a um carbono quiral (C<sub>2</sub>), o que confere ao espectro um sinal de duplo dubleto (Figura 2.b). Na Tabela 1 estão apresentados os valores das constantes de acoplamento observadas. Como J<sub>HH</sub> é dependente do ângulo diedro entre os hidrogênios, o mesmo variou, pois as J<sub>HH</sub> são distintas para cada solvente.

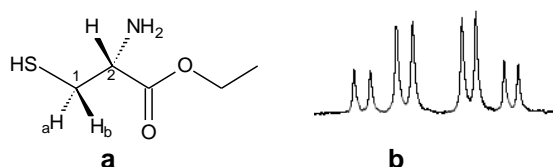


Figura 2. a) EECys e b) Sinal dos hidrogênios diastereotópicos.

Tabela 1. Constantes de acoplamento para o EECys.

Solvente	<sup>2</sup> J <sub>HH</sub> (Hz)	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> (Hz)
D <sub>2</sub> O	13,2	4,65
CDCl <sub>3</sub>	10,8	8,10

É possível confrontar os dados experimentais com os resultados dos cálculos teóricos. Os quais foram realizados utilizando o pacote de programa Gaussian 03 e nível de teoria B3LYP/ccpVDZ. Foram realizados cálculos com rotinas de solvatação empregando os solventes água e clorofórmio, o rotâmero majoritário (Figura 3) nos dois casos foi o mesmo (H<sub>2</sub>O-66% e CHCl<sub>3</sub>-75%). Vale ressaltar que este também foi o rotâmero mais estável no vácuo (78%).

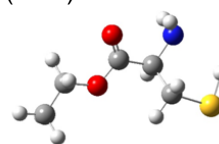


Figura 3. Rotâmero majoritário do EECys.

### Conclusões

Pode-se verificar que tanto em água quanto em clorofórmio o conformero majoritário foi o mesmo, porém a sua população variou. Comportamento semelhante foi visto nos espectros de RMN tendo em vista que mudando a polaridade do meio a constante de acoplamento apresentou valores diferentes.

### Agradecimentos

PIBIC-UEPG Grupo ECO<sup>DM</sup> – UEM.

<sup>1</sup> Devlin, T.M.. Manual de Bioquímica com correlações clínicas. 1ed., São Paulo: Editora Edgard Blucher LTDA, 2003. Tradução Da 5ªed. Americana.

<sup>2</sup> Fantini, P.A.; et al.. Ciênc. Tecnol. Aliment. **2008**, 28, 2.

<sup>3</sup> Hurrell, R. F. et al. Journal of Nutrition. **2006**, 136, 11.