

Estudo da Cisteína aplicando espectroscopias de coincidência elétron-íon, radiação síncrotron e métodos de estrutura eletrônica

André Nadal Rodrigues^{1*} (IC), Reinaldo L. Cavasso Filho¹ (PQ), Arnaldo N. de Brito² (PQ), Alexandre F. Lago^{1*} (PQ)

*E-mail: andre-nadal1@hotmail.com / alexsandre.lago@ufabc.edu.br

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

² Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, Campinas-SP, Brasil.

Palavras Chave: Cisteína, fotoionização, TOF-MS, fragmentação iônica, radiação síncrotron, estrutura eletrônica.

Introdução

A cisteína é um α -aminoácido codificado pelo DNA e biosintetizado por transferência do átomo de enxofre derivado da metionina para o grupo hidroxila da serina [1]. Os estudos das propriedades físico-químicas e dinâmica de reações de fotoionização e fragmentação de aminoácidos são de especial interesse em bioquímica, astroquímica e astrofísica, bem como às indústrias farmacêutica, alimentícia e de cosmética.

Neste trabalho são apresentados os resultados preliminares de análises recentes referentes à fotoionização e dissociação iônica da molécula de L-Cisteína ($C_3H_7NO_2S$) em fase de vapor (após sublimação em vácuo).

Para tais estudos, foi utilizada a técnica experimental de espectrometria de massas por tempo-de-voe (TOF-MS) e coincidência fotoelétrono-fotoíon (PEPICO) [2, 3]. O processo consiste em interagir radiação síncrotron (ultravioleta de vácuo) com a molécula e determinar a relação massa/carga e intensidades relativas dos íons gerados. Com os resultados é possível determinar a análise quantitativa dos fragmentos formados, assim como sua identificação e caracterização da dinâmica dos processos. Serão apresentados resultados dos espectros de cisteína obtidos na faixa de energia entre 11,5eV e 21eV.

Resultados e Discussão

Para a obtenção dos dados de fotoionização e fotodissociação foi utilizada a linha de luz TGM (Toroidal Grating Monochromator), do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Campinas-SP.

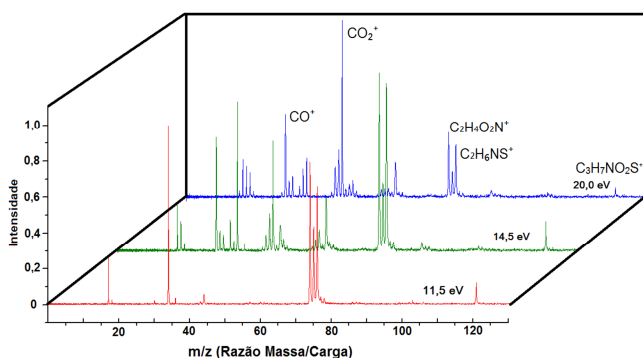


Figura 1. Espectros PEPICO da molécula $C_3H_7NO_2S$ nas faixas entre 11,5eV e 20eV.

Na mais baixa energia aplicada no presente estudo, 11,5eV, já foram observadas diversas rotas de fragmentações. A análise do espectro indica a formação dos íons $C_2H_4O_2N^+$ e $C_2H_6NS^+$ em maior abundância, porém ainda com considerável intensidade do íon molecular de cisteína ($C_3H_7NO_2S^+$). Isto se deve às baixas energias dos orbitais moleculares de valência da molécula, quando comparadas à energia fornecida [4]. Com isto, é possível excitar e/ou ionizar elétrons de diferentes orbitais resultando em desestabilização e rompimento de ligações químicas.

O aumento da energia dos fótons possibilita a abertura de novos canais de dissociação e diferenças importantes nas abundâncias relativas das espécies iônicas formadas. Dissociações que resultam na formação de íons leves tais como CO^+ e CO_2^+ e outros, ganham destaque nos espectros. Reações mais complexas, inclusive envolvendo recombinações, foram observadas e serão discutidas. Uma análise mais aprofundada sobre a dinâmica das reações de fotodissociação e os diversos fragmentos formados nesta faixa de energia está em andamento no atual trabalho.

Conclusões

O uso da radiação síncrotron sintonizável na faixa do UVV e raios-x, e o correspondente poder de excitar orbitais de moléculas tanto em nível de valência quanto de camadas internas, aliado a teorias quânticas avançadas, abrem interessantes perspectivas para o estudo acurado da estrutura eletrônica, energética e mecanismos de fragmentação iônica desta molécula. A análise em andamento dos recentes resultados, incluindo espectros de camadas profundas (raios-x) e coincidências múltiplas, servirá para um melhor conhecimento dos parâmetros espectroscópicos e espectrométricos para esta importante molécula.

Agradecimentos

UFABC, CNPq, FAPESP, CAPES e LNILS

- 1- R. Hell, *Planta* 202 (2) (1997) 138–48.
- 2- A.F. Lago; A.C.F. dos Santos, G.G.B. de Souza, *J. Chem. Phys.*, 120 (2004) 9547.
- 3- A.F. Lago, A.C.F. Santos, G.G.B. de Souza, *Int. Journal Mass Spectrom.* 262 (2007) 187–194.
- 4- D. Dehareng, G. Dive; *Int. J. Mol. Sci.* 5 (2004), 301-332.