

Estudo teórico e topológico do padrão de fragmentação do aminoácido cisteína formado pela ionização dos estados de valência.

Carlos X. Oliveira^{*1}, Oscar C. Araújo¹, Maria Suely P. Mundim¹, Alexandra Mocellin¹

^{*} Instituto de Física, Universidade de Brasília (UnB), Brasília (DF), Brasil

Sinopse. Moléculas como a cisteína estão na base dos aminoácidos de grande importância, por esse motivo, foram feitos cálculos de estrutura eletrônica para determinar os parâmetros geométricos e os prováveis locais de fragmentação dessa molécula.

Este trabalho tem como interesse principal a abordagem teórica via cálculos de estrutura eletrônica, para a determinação dos índices de ligação de Wiberg [1] que fornecem uma estimativa da ordem de ligação e podem ser útil na descrição de estruturas de transição, onde as ligações estão sendo quebradas ou formadas.

Empregamos o método DFT, através da combinação UB3LYP/cc-pVDZ [2,3] para determinação da estrutura eletrônica e propagação da função de onda. Adicionalmente, determinamos as densidades eletrônicas e analisamos os mapas de contorno das densidades eletrônicas da cisteína neutra e catiônica utilizando o método QTAIM.

Nossos resultados mostram que os cálculos de estrutura eletrônica para a cisteína neutra e catiônica, resultante de uma simples ionização da cisteína neutra, têm conformações estruturais diferentes. O átomo de hidrogênio do grupo tiol (-C-SH) interage com o átomo de oxigênio, O(3), do grupo carboxílico (-COOH) na molécula de cisteína neutra a uma distância aproximada de 2.83 Å. Enquanto, que na molécula ionizada a interação é entre o enxofre do grupo tiol com o outro oxigênio, O(2), do grupo carboxílico e se dá a uma distância aproximada de 2.68 Å.

Tabela 1 – Comparação dos principais parâmetros geométricos (comprimento de ligação = L e ordem de ligação = BO) entre cisteína neutra e catiônica no nível de cálculo UB3LYP/cc-pVDZ.

Ligação	Neutro		Catiônico	
	L (Å)	BO	L (Å)	BO
O3-H4	0.946	1.061	0.946	1.037
C1-C5	1.523	0.587	1.523	0.562
C5-H6	1.081	-0.081	1.081	-0.002
C5-C7	1.528	1.396	1.528	1.360
N10-H11	1.000	0.966	1.000	0.948
N10-H12	1.000	1.000	1.000	0.984
S13-H14	1.331	0.959	1.331	0.904

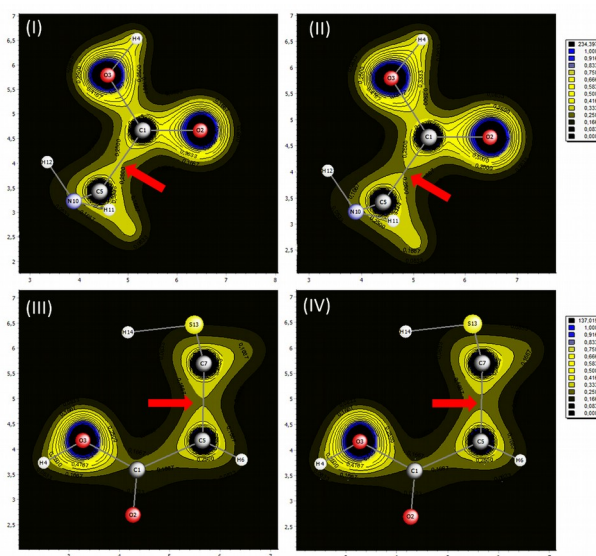


Figura 1. Mapas de densidade de elétrons da cisteína neutra em (I) e (III); e catiônica em (II) e (IV), mostrando que as densidades eletrônicas ou concentrações de cargas são distintas entre os pares de átomos.

Apresentamos quatro imagens na Figura 1 em planos diferentes, com cisteína neutra na imagem (I e III) revelando as concentrações de carga no ligante C1-C5 e C5-C7, respectivamente, indicado com uma seta. Na imagem (II e IV) temos a menor concentração de carga no ligante C1-C5 e C5-C7, respectivamente, após uma simples ionização, indicado com a seta.

Referências

- [1] WIBERG, K. Application of pople-santry-segal CNDO method to the cyclopropylcarbonyl and cyclobutyl cation and to bicyclobutane. Tetrahedron. V. 24, pp. 1083,1968.
- [2] Becke, A. D. J. Chem. Phys. 98 (1993) 5648.
- [3] T. H. J. Dunning, J. Chem. Phys., 90 (1989) 1007.

¹e-mail: carlos.xavier.physics@gmail.com

²e-mail: alexandra.mocellin@gmail.com