

ESTUDO DA FÓRMULA ESTRUTURAL DO COMPOSTO CORADO FORMADO PELA REAÇÃO ENTRE OS L-AMINOÁCIDOS E O O-DIACETILBENZOL. PARTE I - RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR PROTÔNICA

Ademir Farias Morel, Maria Elisabeth do Canto Vinadê e Eunice Maria Maffini Antoniazzi

Departamento de Química. Centro de Ciências Naturais E Exatas. UFSM. Santa Maria, RS.

RESUMO

A primeira etapa do estudo da fórmula estrutural do composto formado pela reação entre os L-aminoácidos e o o-diacetilbenzol, é feita através da interpretação dos espectros de RMN¹N do o-diacetilbenzol, da L-Leucina e do produto da reação após 2 horas e 25 horas de repouso, respectivamente.

SUMMARY

MOREL, A.F.; VINADÊ, M.E.C.; ANTONIAZZI, E.M. 1982. The ¹H nmr spectra of the compound obtained from reaction between the amino-acids and o-diacetylbenzene. *Ciência e Natura* (4):49-54.

The ¹H nmr spectra were studied to suggest a structure of the coloured product obtained from the reaction between the amino-acids and o-diacetylbenzene.

INTRODUÇÃO

O o-diacetilbenzol reage com os aminoácidos formando um produto corado, composto este que permite a detecção e determinação espectrofotométrica dos aminoácidos.

RIEMSCHEIDER (1), preconiza o uso do o-diacetilbenzol como reagente para os aminoácidos, comparando-o com a ninidrina e constatando que a ninidrina é visivelmente inferior, através de identificações por cromatografia em papel.

SANTOS *et alii* (2), em estudos feitos em 1979, utilizaram o o-diacetilbenzol como reagente específico para a determinação espectrofotométrica dos aminoácidos DL- Metionina e L-Histidina.

WARTEMBERG (4), testou o o-diacetilbenzol como reagente específico para aminogrupos de proteínas e aminoácidos, em tecidos de ratos incubados em líquido de *Gindre*.

O estudo dos espectros de RMN¹H tem por objetivo propor uma estrutura aproximada para o composto corado resultante da reação. Para isto foram relacionados os espectros dos reagentes isolados com os dados espectrais do produto corado.

Para este estudo o aminoácido escolhido foi a L-Leucina por ser de estrutura simples, facilmente esterificada, e o produto cora do resultante da reação com o o-diacetilbenzol ser solúvel nos sol^uventes orgânicos mais comuns. A estrutura proposta para este produ^to deverá servir de modelo para o produto formado do o-diacetilben^zol com os demais aminoácidos, pois o grupo cromóforo que se forma é o mesmo em todos os casos.

MATERIAL E MÉTODO

Os solventes mais comumente usados em ressonância magnética nuclear protônica são substâncias orgânicas, como o tetracloreto de carbono e o clorofórmio deuterado. Os aminoácidos, em geral, são insolúveis nestes solventes. Por esta razão, foi feita a esterificação do aminoácido, já que seu éster correspondente é solúvel, mesmo em solventes pouco polares como o tetracloreto de carbono.

Esterificação da L-Leucina

O aminoácido foi esterificado em seu metil-éster pela esterificação de Fischer, VOGEL (3).

A L-Leucina foi deixada em refluxo com excesso de metanol anidro, saturado com ácido clorídrico anidro, por 2 horas. O cloridrato resultante foi neutralizado com carbonato de potássio e o éster formado foi extraído com éter seco em sulfato de sódio, filtrado e evaporado a vácuo. O éster resultante foi analisado por RMN¹H.

Espectros de RMN¹H

O éster da L-Leucina (80mg) foi dissolvido em tetracloreto de carbono p.a e então obtido o seu espectro de RMN¹H.

O o-diacetilbenzol (80mg) foi dissolvido em tetracloreto de carbono p.a e então obtido o seu espectro de RMN¹H.

A mistura do éster do aminoácido L-Leucina com o o-diacetilbenzol foi preparada na proporção 1:1 em clorofórmio deuterado. Após, a mistura foi deixada em repouso. Os espectros de RMN¹H foram obtidos após 2 e 24 horas de repouso.

RESULTADOS

Na Figura 1 está o espectro de RMN¹H do o-diacetilbenzol em tetracloreto de carbono. Na Figura 2 está o espectro de RMN¹H do metil-éster da L-Leucina em tetracloreto de carbono. O espectro de RMN¹H da mistura do metil-éster da L-Leucina com o o-diacetilbenzol em clorofórmio deuterado, após 2 horas de repouso, está na Figura 3. Na Figura 4 está o espectro de RMN¹H da mesma mistura após 24 horas de repouso. Na Figura 5 está o espectro de RMN¹H da mistura do éster do aminoácido com o o-diacetilbenzol (1:1) em clorofórmio deuterado

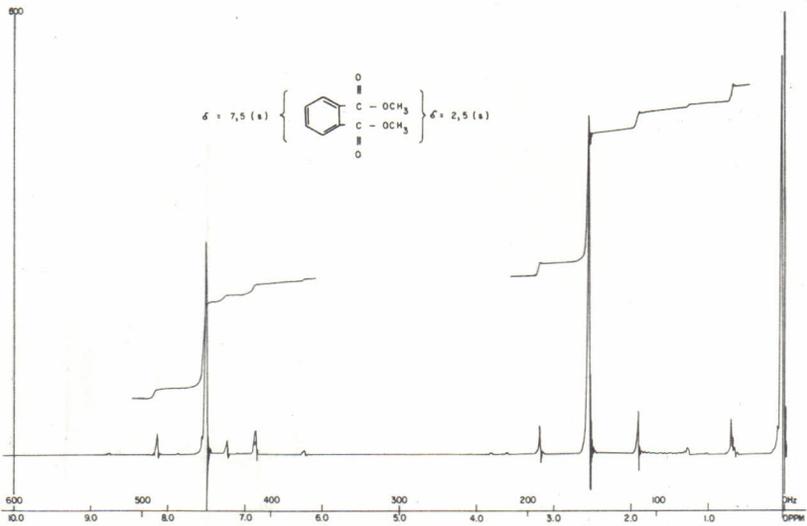


FIGURA Nº 1 ESPECTRO DE RMN¹H DO O-DIACETILBENZOL EM TETRACLORETO DE CARBONO.

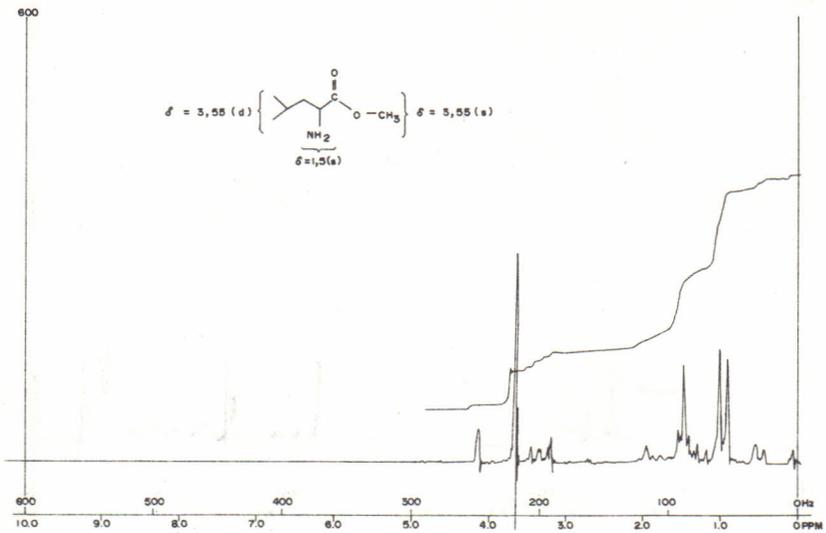


FIGURA Nº 2 ESPECTRO DE RMN¹H DO METIL-ÉSTER DA L-LEUCINA EM TETRACLORETO DE CARBONO.

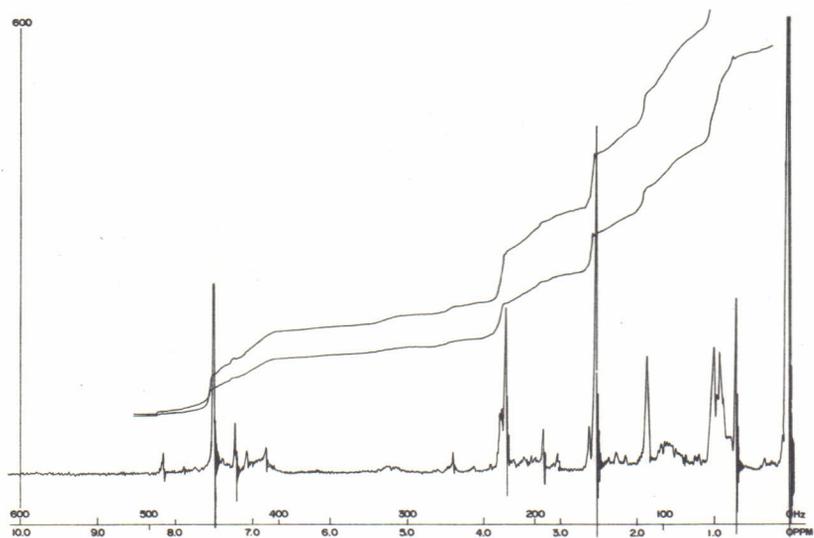


FIGURA Nº 3 ESPECTRO DA MISTURA O-DIACETILBENZOL E METIL-ÉSTER L-LEUCINA, 1:1, EM CLOROFÓRMIO DEUTERADO APÓS 2 HORAS DE REPOUSO.

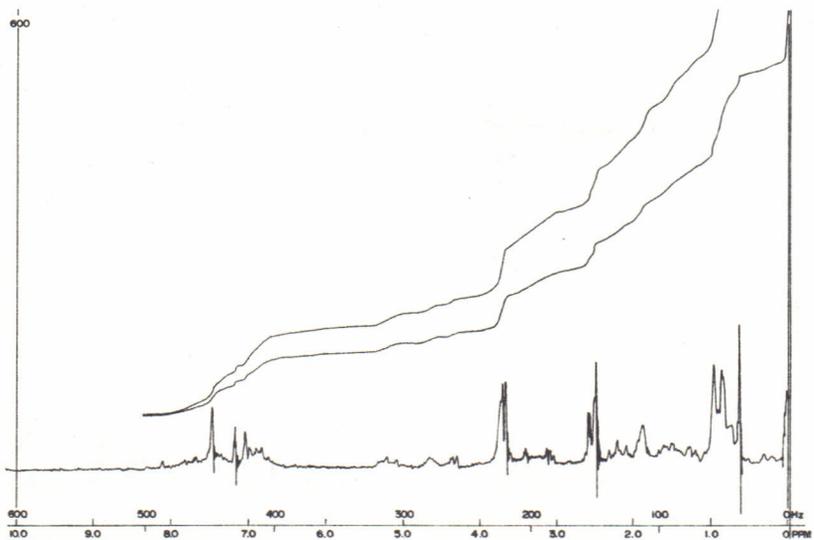


FIGURA Nº 4 ESPECTRO DE RMN¹ DA MISTURA O-DIACETILBENZOL E METIL-ÉSTER L-LEUCINA, 1:1, EM CLOROFÓRMIO DEUTERADO APÓS 24 HORAS DE REPOUSO.

com água deuterada após 24 horas de repouso.

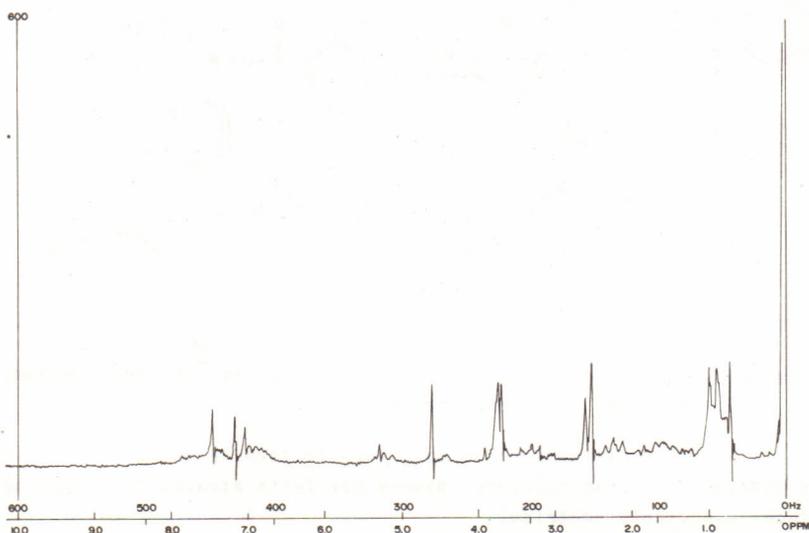


FIGURA Nº 5 ESPECTRO DE RMN¹H DA MISTURA DO O-DIACETILBENZOL E METIL-ÉSTER L-LEUCINA, 1:1, EM CLOROFÓRMO DEUTERADO COM ÁGUA DEUTERADA APÓS 24 HORAS DE REPOUSO.

No espectro da Figura 3, pode-se observar que apenas uma pequena parte dos reagentes se transformou no produto corado com absorções pouco intensas a 2,65ppm e a 3,8ppm. As absorções a 2,5ppm e a 1,9ppm, comprovam que restou ainda muito éster do aminoácido, bem como do o-diacetilbenzol, sem reagir.

No espectro da mistura após 24 horas de repouso Figura 4 pode-se observar o progresso da reação pelo aumento das intensidades das absorções a 2,65ppm e a 3,8ppm e por uma acentuada diminuição na absorção a 1,9ppm, correspondente aos prótons amínicos do éster derivado do aminoácido. Também comprovado pelo desaparecimento do mesmo, pela adição de água deuterada (Figura 5).

É interessante observar que no espectro do o-diacetilbenzol (Figura 1) aparece apenas um singlete, a 7,5ppm e na Figura 4, após 24 horas de reação entre o o-diacetilbenzol e o aminoácido, além do singlete a 7,5ppm, que diminui de intensidade, aparecem absorções a 7,05 ppm e a 7,2ppm. Isto nos indica que os prótons aromáticos são influenciados pela nova vizinhança resultante da estrutura do composto corado.

CONCLUSÕES

1. Com base nos espectros de ressonância magnética nuclear protônica propomos a possibilidade de uma das estruturas que estão na Figura 6 para o composto formado entre os L-aminoácidos e o o-diacetilbenzol.

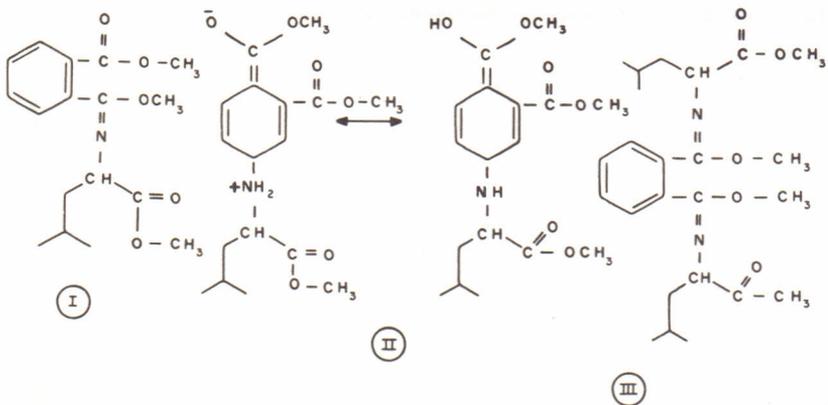


Figura 6. Estruturas propostas para o composto formado entre os L-aminoácidos e o o-diacetilbenzol.

2. A complementação do estudo da fórmula entre o o-diacetilbenzol e os L-aminoácidos, deverá ser feita através de outros métodos espectrofotométricos.

BIBLIOGRAFIA CITADA

1. RIEMSCHEIDER, R. & WIERER, J. *Zeitschrift für analytische Chemie*; 193(3):186-89, (1963).
2. SANTOS, A.C.; SCHENKEL, W.F.; LOPES, W.; VINADÉ, M.E.C.; BERNEIRA, Z.C. *Rev. Centro Ciências da Saúde*; 7(1 e 2):97-120. (1979).
3. VOGEL, A.I. *Química Orgânica*; 1, 3ª ed. Ao Livro Técnico S.A., Rio de Janeiro, 1971, p.406.
4. WARTEMBERG, H. *Acta Histochem*; 3:145-63, (1956).

Recebido em novembro, 1982; aceito em dezembro, 1982.