

Espectroscopia Raman aplicada ao estudo de interações ácido-base num sistema binário de interesse biológico

Rodrigo L. Benevenuto (IC), Wagner A. Alves* (PQ) waa@ufrj.br

Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rodovia BR 465/Km 7, Seropédica, RJ, 23890-000, Brasil

Palavras Chave: Raman, formamida, tetrahydrofurano

Introdução

Formamida (FA) e tetrahydrofurano (THF) são moléculas usualmente escolhidas como modelos para o estudo de sistemas biológicos. A primeira deve-se à presença do grupamento peptídico e a segunda é devido sua semelhança com estruturas de RNA e DNA.^{1,2} Maufrais *et al.*³ têm mostrado recentemente a existência de um resíduo de FA, contendo a presença do anel de furanose. Tal resíduo corresponde a uma modificação do DNA devido à exposição das células a uma radiação ionizante. Assim, o sistema FA-THF representa o modelo mais simples para investigar as interações presentes naquele resíduo. Nosso objetivo é, portanto, caracterizar e quantificar o aduto formado nas misturas desses solventes.

Resultados e Discussão

Os espectros Raman e de infravermelho de FA e THF têm sido investigados.^{2,4} Contudo, dados vibracionais sobre as misturas desses solventes não estão disponíveis na literatura até a presente data. A Figura 1 mostra os espectros Raman de misturas de FA e THF em diferentes concentrações e, como pode ser visto, o aumento da concentração de FA causa um decréscimo na intensidade das bandas em 915 e 910 cm^{-1} e, concomitantemente, um aumento na intensidade da banda em 897 cm^{-1} . As duas primeiras bandas correspondem aos estiramentos CC e CO de THF, respectivamente.⁵ A última banda está ausente nos espectros de FA e THF puros e sua intensidade depende da concentração de FA. Um comportamento similar foi também observado para a banda em 1590 cm^{-1} , atribuída à deformação angular HNH de FA. Ambas as variações sugerem a formação de um aduto ácido-base de Lewis, onde o sítio básico de THF interage preferencialmente com o sítio ácido de FA.

A partir das intensidades das bandas de THF ligado (aduto) e de THF livre, foi possível determinar as concentrações de ambas as espécies no equilíbrio e a estequiometria do aduto, definida como o número médio de moléculas de THF ao redor de FA, $n_{\text{FA-THF}}$ ^{6,7}

$$n_{\text{FA-THF}} = c_A/c_{\text{FA}} \quad (1)$$

onde c_A é a concentração do aduto e c_{FA} é a concentração total de FA. A extrapolação dos valores

de $n_{\text{FA-THF}}$ para o limite de diluição infinita tem produzido uma estequiometria igual a 2:1 FA:THF e este resultado está em bom acordo com sistemas similares.⁵

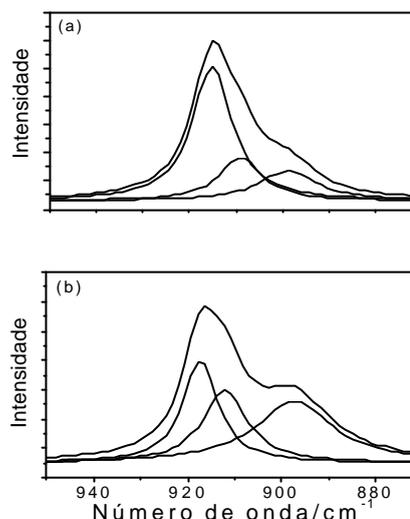


Figura 1. Desconvolução de bandas nos espectros Raman das misturas de solventes nas regiões de estiramento CC e CO de THF. (a) 5,0M de FA e 9,8M de THF; (b) 20,0M de FA e 2,4M de THF.

Conclusões

A espectroscopia Raman tem provado ser uma ferramenta útil no estudo de interações ácido-base e os resultados deste trabalho podem auxiliar na descrição estrutural do resíduo de FA.³

Agradecimentos

PROIC (UFRRJ), FAPERJ e LEM-IQ/USP.

- ¹ Shi, Y.; Zhou, Z. e Zhang, H. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 6414.
- ² Cadioli, B.; Gallinella, E.; Coulombeau, C.; Jobic, H. e Berthier, G. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 7844.
- ³ Maufrais, C.; Fazakerley, G. V.; Cadet, J. e Boulard, Y. *Nucleic Acids Res.* **2003**, *31*, 5930.
- ⁴ Suzuki, I. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1960**, *33*, 1359.
- ⁵ Ojha, A. K.; Srivastava, S. K.; Peica, N.; Schlücker, S.; Kiefer, W. e Asthana, B. P. *J. Mol. Struct.* **2005**, *735-736*, 349.
- ⁶ Alves, W. A.; Antunes, O. A. C. e Hollauer, E. *Vib. Spectrosc.* **2006**, *40*, 257.
- ⁷ Alves, W. A. e Antunes, O. A. C. *Spectrochim. Acta, Part A* **2007**, *67*, 847.

