

As propriedades fotofísicas e a estrutura eletrônica do Nitro-IQ usando a espectroscopia eletrônica e a teoria do funcional da densidade.

Luiza G. Pereira(PQ), Claudenor D.S. Piedade(PG), Alberto D.S. Marques(PQ)*
amarques@uea.edu.br

Laboratório de Tecnologia com Moléculas Bioativas, situado na Universidade do Estado do Amazonas, Escola Superior de Tecnologia, Av. Darcy Vargas No. 1200, Parque 10, CEP: 69055-035, Manaus, AM.

Palavras Chave: Nitro-IQ, propriedades fotofísicas, estrutura eletrônica, teoria do funcional da densidade, espectroscopia eletrônica molecular.

O mecanismo de ativação do 2-amino-3-metilimidazo[4,5-f]quinolina(IQ), pode ser associado ao metabólito N-Hidroxi-IQ(NHIQ), que aparece através da N-Hidroxilação do grupo amino exocíclico do IQ, pelo Citocromo P-450 Monooxigenase. O NHIQ é sensível a oxidação (em ar e álcool) formando rapidamente o Nitro-IQ(NIQ), que é um mutagênico(M) que atua diretamente em *Salmonella typhimurium* TA98. O NIQ é duas vezes mais (M) do que o IQ em *Salmonella* e o IQ é um dos mais potentes (M) conhecidos^{1,2}. Aqui nós apresentamos alguns resultados, que podem ajudar a elucidar a causa do NIQ ser mais potente que o IQ e derivados, a relação entre a sua estrutura eletrônica e atividade M e a região molecular que pode interagir com sistemas biológicos. Foram usadas as espectroscopias eletrônica de emissão a 77K, absorção e os cálculos foram realizados com a Teoria do Funcional da Densidade (TFD).

Resultados e Discussão

Os espectros de absorção do NIQ foram obtidos em metilciclohexano(MCH)(A), etanol(B) e água(C), na concentração de 1×10^{-4} M, Fig. 1-I, eles apresentam deslocamento para o vermelho nos solventes hidrofílicos, comparados com o espectro do NIQ dissolvido em MCH, porém as características espectrais permanecem imutáveis, indicando que o cromóforo absorptivo é o mesmo nas três vizinhanças.

Os espectros de emissão obtidos a 77K a 1×10^{-4} M, estão na Fig 1-II, o NIQ em água (A) e etanol (B), apresentam fluorescência(F) com máximos em 410 nm e fosforescências(P) com tempo de vida de 0,04 e 1,4 s, respectivamente. Por outro lado, o espectro de emissão do NIQ dissolvido em solução aquosa de H_2SO_4 0,5N (C), mostra um deslocamento para o vermelho da F em relação aos espectros de emissão (A) e (B), e nenhuma P. Esses resultados indicam que em meio alcoólico e aquoso os cromóforos emissivos são respectivamente, o complexo formado entre NIQ e etanol e NIQ e água via ligação de hidrogênio nos sítios N_1 e N_{16} , de acordo com resultados de cálculos (TFD) com a 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

função de base 6-31G*. Em meio ácido esses sítios são poli-protonados causando uma drástica mudança na estrutura eletrônica do NIQ, observado no espectro de emissão Fig 1-II (C). Os cálculos (TFD) indicaram que os estados S_1 e T_1 são (π, π^*) e que a região mais fotoativa do NIQ é a imidazo associado ao grupo NO_2 .

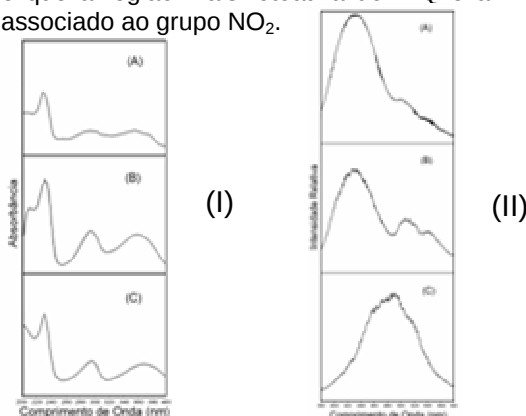


Figura 1. (I) Os espectros de absorção do NIQ e (II) Os espectros de emissão a 77K. Todos a 1×10^{-4} M.

Conclusões

O anel da imidazo do NIQ é a região molecular mais fotoativa e os estados S_1 e T_1 , (π, π^*) , são transições de transferência de carga entre o grupo NO_2 e o anel da imidazo, indicando que a maior mutagenicidade em *Salmonella typhimurium* TA98 do NIQ em relação ao IQ e derivados, pode estar relacionada com o substituinte NO_2 . A transferência de carga de longa distância é interrompida quando o NIQ está dissolvido em meio ácido, o que é demonstrado pelo deslocamento para o vermelho grande da fluorescência e completa mudança das propriedades fotofísicas.

Agradecimentos

A.D.S.M, agradece o apoio financeiro(553292/2005-6 CT-AMAZÔNIA/MCT/CNPq)
L.G.P., agradece pela bolsa e apoio financeiro a



FAPEAM



¹Marques A.D.S.; Lin, C.T. *J. Photochemistry and Photobiology*. **2004**, 74, 63.

²Okamoto, A.K.; Gaudio, A.C.; Marques, A.D.S.; Takahata, Y.; *J. of Mol. Struct.: THEOCHEM*. **2005**, 25(1-3), 231.

This document was created with Win2PDF available at <http://www.daneprairie.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.