

## Evidência espectral de formação de forte agregado molecular da norharmana em meio hidroxílico.

Claudenor D. S. Piedade(PG), Luiza G. Pereira(PQ), Israel C. Costa(PQ) Alberto D.S. Marques(PQ)\*  
[amarques@uea.edu.br](mailto: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:* Norharmana, propriedades fotofísicas, estrutura eletrônica, teoria do funcional da densidade, espectroscopia eletrônica molecular.

O alucinógeno norharmana (9H-pirido[3,4-b]indol), (NH) é encontrado nas formas neutra(NN) e monoprotonada(NH<sup>+</sup>) na qual o N da piridina é protonado. As propriedades espectroscópicas da NH têm sido estudadas devido o ser humano estar exposto em várias situações a essa molécula: é encontrada na fumaça do cigarro, em carnes cozinhadas onde é uma das aminas heterocíclicas carcinogênicas não derivadas do IQ (2-amino-3-metilimidazo[4,5-f]quinolina) e por suas propriedades como alucinógeno e inibidor da monoaminoxidase (MAO). Além disso, os níveis de fototoxicidade das  $\beta$ -carbolinas como a NH, estão relacionados com a permeabilidade da droga através da membrana, entretanto, no nível molecular, pouco se sabe sobre o transporte desta droga através da membrana. Aqui se determinou as propriedades fotofísicas e o comportamento da estrutura eletrônica das espécies da norharmana encontradas em diferentes solventes, usando as espectroscopias de emissão a 77K, absorção<sup>1</sup>. A interpretação dos resultados foi auxiliada por cálculos com a Teoria do Funcional da Densidade(TFD), usando a função de base 6-31G\*.

### Resultados e Discussão

Os espectros de absorção foram obtidos com NH dissolvido em: água(A), etanol(B) e metilciclohexano(MCH)(C), na concentração de  $1 \times 10^{-4}$ M, e observou-se um deslocamento das bandas para o vermelho nos espectros da NH dissolvida em solventes hidrofílicos, comparados com o espectro da NH dissolvida em MCH, da ordem de 11 nm para (B) e 30 nm para (A), essa observação associada a análise do contorno das bandas indicaram que o cromóforo absorptivo é diferente na vizinhança aquosa.

Os espectros de emissão obtidos a 77K, nas concentrações de  $1 \times 10^{-5}$ M e  $1 \times 10^{-6}$ M, estão na Fig 1, sendo que em (A) a NH está dissolvido em MCH, (B) etanol e (C) 2,2,2, trifluoroetanol(TFE). A análise dos espectros mostrou que em meio hidrofóbico, a espécie emissora é o monômero da NH base livre, com tempo de vida da fosforescência(t) igual 1s, em

etanol, a espécie é o agregado molecular,  $t=4s$ , que é a NH auto-associada através de fortes pontes de hidrogênio intermolecular, e em TFE, a espécie emissora é o monômero do complexo NH-TFE ligado por ligação de hidrogênio, com  $t=4s$ . Os cálculos com a TFD mostraram, por exemplo, que os estados singlete (S) e triplete (T), do monômero da NH base livre, são:  $S_1(\pi, \pi^*)$ , 4,2580 eV, originário de uma transição do N da pirrol para o anel benzeno e  $T_1(\pi, \pi^*)$ , originário de transição entre o pirrol e o benzeno.

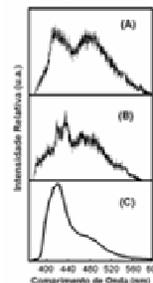


Figura 1. Os espectros de emissão a 77K.

### Conclusões

As propriedades fotofísicas das espécies foram determinadas e a análise dos cálculos TFD mostrou, por exemplo, que na espécie base livre, a transição de transferência de carga de longa distância envolve o N do pirrol e o C<sub>7</sub> do benzeno indicando que essa região é a mais fotoativa e pode ser através dela que o monômero da NH vai interagir com a membrana biológica. Em contraste, os cálculos com o método semi-empírico HAM/3 mostram que a transferência de carga está relacionada com N do pirrol e o N da piridina. A forte agregação molecular da base livre em etanol só é destruída em vizinhança ácida como o TFE, através do deslocamento do equilíbrio para a formação da espécie, base livre ligada por ligação de hidrogênio.

### Agradecimentos

A.D.S.M, agradece o apoio financeiro(553292/2005-6 CT-AMAZÔNIA/MCT/CNPq).

C.D.S.P., agradece pela bolsa a



<sup>1</sup>Marques A.D.S.; Souza, H.F.; Costa, I.C.; Azevedo, W.M. *J. Molecular Structure*. 2000, 520, 179.

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.