



“Estabilidad fotoquímica de ácidos hidroxi-nitrobenzoicos y sus unidades cromofóricas: preparándonos para completar el diagrama de Jablonsky, cuando lo permita el covid-19”

Silva Rodriguez Oscar E¹, Petroselli Gabriela¹, Erra-Balsells Rosa¹

¹ CIHIDECAR-CONICET, Dpto. de Química Orgánica, FCEN, Universidad de Buenos Aires, 3º Piso, Pabellón 2, Ciudad Universitaria, 1428 Buenos Aires, Argentina

Resumen

Los ácidos hidroxi-nitrobenzoicos (HNBA), han sido propuestos como matrices MALDI oxidantes inductoras de fragmentación dentro de la cámara de ionización, generando fragmentos de estructura predecible (reordenamiento McLafferty), no detectados o de baja intensidad en MALDI-MS/MS empleando matrices clásicas (ácido sinapínico; ácido α -cianocinámico). En particular este fenómeno se observa en el análisis de moléculas peptídicas el que se iniciaría por un Photochemical Induced Single Hydrogen Transfer (PI-SHP) intramolecular involucrando un H de la unidad peptídica (-CO-NH-C-CO-NH-) que lo tomaría el ácido HNBA electrónicamente excitado generando la especie radicalaria (-CO-N(.)-C-CO-NH- ó -CO-NH-C-CO-N(.)H-) a fragmentarse. Al realizar experimentos con diferentes isómeros de posición del ácido HNBA como matrices MALDI, se observó que mostraron diferencias significativas en cuanto a su eficiencia, por ende surge como interrogante el rol que cumple la isomería de posición en la regulación de la competencia entre procesos intramoleculares e intermoleculares de PI-SHP (preponderancia del primero o del segundo) y su consecuencia en la eficiencia como matrices MALDI oxidantes. En este orden de ideas, resulta importante conocer las propiedades fotofísicas de estos compuestos y las posibles PI-SHP intramoleculares, por ello se ha realizado un estudio de la estabilidad fotoquímica (366 nm; 254 nm) en solución (MeCN; MeOH) de seis isómeros del HNBA (3H4NBA; 2H4NBA; 2H5NBA; 3H2NBA; 5H2NBA; 2H3NBA) y de las unidades cromofóricas constituyentes de los mismos *orto*-, *meta*- y *para*-nitrofenoles (NP), nitrobenzoicos (NBA) e hidroxibenzoicos (HBA), así como de su desactivación fluorescente. Se observó que esta es de baja eficiencia y probablemente se realizaría por la vía no radiativa sugiriendo que la energía absorbida se liberaría como calor rápido al medio. El estudio de este aspecto forma parte del plan de trabajo, pero el inicio de la pandemia no ha permitido abordarlo, como tampoco los experimentos de tipo flash fotólisis y la medición de sus potenciales de óxido/reducción.

Palabras Claves: MALDI; hidroxi-nitrobenzoicos; foto-oxidación; transferencia hidrógeno.

Agradecimientos: ANPCyT, CONICET, FCEN (UBA)