

## Piridil-4-hidroxitiazóis: relações estrutura-propriedades fotofísicas.

Nicole Filipini<sup>1,\*</sup> (IC) Lorena Calderon<sup>2</sup> (PG), Letícia Christina P. Gonçalves<sup>3</sup> (PQ), Rainer Beckert<sup>2</sup> (PQ), Dieter Weiss<sup>2</sup> (PQ) e Erick L. Bastos<sup>1</sup> (PQ).

<sup>1</sup>Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 748, São Paulo, Brasil; <sup>2</sup>Friedrich Schiller Universität Jena, Alemanha; <sup>3</sup>Technische Universität Wien, Viena, Áustria; nicole.filipini@usp.br

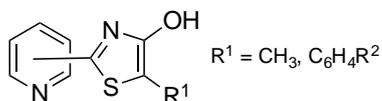
Palavras Chave: sondas fluorescentes, solvatocromismo, 4-hidroxitiazóis, parâmetros fotofísicos.

### Introdução

A bioluminescência de vaga-lume baseia-se no sistema luciferina/luciferase e é capaz de produzir luz em duas cores: amarelo-esverdeado e vermelho-alaranjado.<sup>1,2</sup> Este efeito está relacionado com a tautomerização de um grupo 4-hidroxitiazol presente na luciferina. Inspirados na natureza, derivados piridínicos de 4-hidroxitiazóis foram sintetizados variando-se alguns substituintes para estudar o efeito da estrutura sobre as propriedades fotofísicas destes compostos. O objetivo desse trabalho é analisar o comportamento e as propriedades de absorção e de emissão de doze piridil-4-hidroxitiazóis.

### Resultados e Discussão

As soluções-estoque de todos os compostos foram preparadas em DMSO solubilizando-se diretamente o sólido e as absorvâncias foram ajustadas em cerca de 0,5. As soluções para medidas de fluorescência são diluições de 10 vezes da solução estoque. Os espectros de absorção foram obtidos em espectrofotômetro Varian Cary 50 e os espectros de emissão de fluorescência foram adquiridos em um espectrofluorímetro Varian Cary Eclipse ou em um Horiba Fluoromax4. O **Esquema 1** apresenta a fórmula estrutural geral dos derivados estudados. Os comprimentos de onda máximos de absorção e emissão são apresentados na **Tabela 1**.



**Esquema 1.** Estrutura geral dos compostos estudados.

Compostos **A1** e **C1** têm máximos de absorção bem semelhantes, porém, há dois valores de emissão para **C1** (piridina em *para*), enquanto **B1** difere na emissão e na absorção. No grupo **A2**, **B2** e **C2**, os derivados com piridina em *orto* e *para* (**A2** e **C2**) têm valores de absorção bem próximos. Porém, os três derivados possuem duas bandas de emissão. Trocando o grupo metila pela fenila na posição 5 observa-se um deslocamento do máximo de absorção para comprimentos de onda mais longos. Ao se adicionar um grupo metóxi na posição *para* da fenila (**A2a** e **B2a**), os valores da

absorbância e da emissão deslocam-se ainda mais para o vermelho. Entretanto, ao se adicionar o grupo nitro, que é retirador de elétrons, na mesma posição (**A2b** e **B2b**), o deslocamento foi ainda maior. Ao colocar o metóxi na posição *orto* (**A2c**) os valores de absorção e fluorescência praticamente não variaram comparando com derivado que só possui a fenila (**A2**). No caso do grupo nitro (**A2d**), houve um deslocamento hipsocrômico expressivo.

**Tabela 1.** Valores de absorção e emissão.

Nome	py	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)
<b>A1</b>	<i>orto</i>	CH <sub>3</sub>	–	351	442
<b>B1</b>	<i>meta</i>	CH <sub>3</sub>	–	343	436
<b>C1</b>	<i>para</i>	CH <sub>3</sub>	–	353	448/595
<b>A2</b>	<i>orto</i>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	381	470/606
<b>B2</b>	<i>meta</i>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	372	471/596
<b>C2</b>	<i>para</i>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	382	480/616
<b>A2a</b>	<i>orto</i>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>p</i> -OMe	392	484
<b>A2b</b>	<i>orto</i>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	414/607	490/615/684
<b>A2c</b>	<i>orto</i>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>o</i> -OMe	383	467
<b>A2d</b>	<i>orto</i>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>o</i> -NO <sub>2</sub>	359	411
<b>B2a</b>	<i>meta</i>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>p</i> -OMe	383	481
<b>B2b</b>	<i>meta</i>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	410	471/595

Analisando os dados acima, consideram-se duas hipóteses para o aparecimento da segunda banda de emissão: a formação de um agregado ou a existência de duas espécies em solução que diferem quanto à protonação ou funcionalidade (tautomerização).

### Conclusões

Ocorrem variações nos máximos de absorção e emissão de fluorescência conforme a mudança do padrão de substituição, seja na porção piridínica ou na posição 5 do anel tiazólico.

### Agradecimentos

À Fapesp (NF IC2013/07867-0, ELB 2011/23036-5) e ao CNPq (ELB PP304094/2013-7). À Horiba pelo empréstimo do equipamento Fluoromax4.

<sup>1</sup> B. R. Branchini et al., *J. of the Am. Chem. Society*, **2011**, 133, 11088.

<sup>2</sup> P. Naumov et al., *J. of the Am. Chem. Society* **2009**, 131, 11590.