

Síntese e Propriedades de Emissão de 3-N-Alquilpiridínio-Porfirinas

Cinthia A. Rocha* (IC), Letícia D. Cavalcanti (IC), Dilcelli Soares (PG) e Gianluca C. Azzellini (PQ).
gcazzell@iq.usp.br

Instituto de Química – USP. Av. Prof. Lineu Prestes 748. São Paulo, SP. CEP: 05508-900.

Palavras Chave: síntese, porfirinas catiônicas, fluorescência

Introdução

As porfirinas e metaloporfirinas catiônicas obtidas pela quaternização dos nitrogênios piridínicos da tetra-piridilporfirimina (TPyP) constituem-se em uma importante classe de compostos porfirínicos, devido às suas propriedades químicas, eletroquímicas e fotofísicas particulares. Estes compostos têm apresentado diferentes tipos de ligação com o DNA¹, são eficazes fotossensibilizadores na inativação de bactérias² e são utilizados em sistemas supramoleculares que mimetizam o special-pair da fotossíntese³. A natureza do grupo alquílico ligado à piridina da 4-TPyP também tem demonstrado ser determinante em várias propriedades intrínsecas destes compostos assim como na interação com surfactantes, melaninas e na formação de heterodímeros³. Neste estudo foram sintetizadas e caracterizadas novas porfirinas catiônicas obtidas pela alquilação dos nitrogênios piridínicos da 3-TPyP com grupos benzílicos substituídos e investigadas suas propriedades de emissão de fluorescência.

Resultados e Discussão

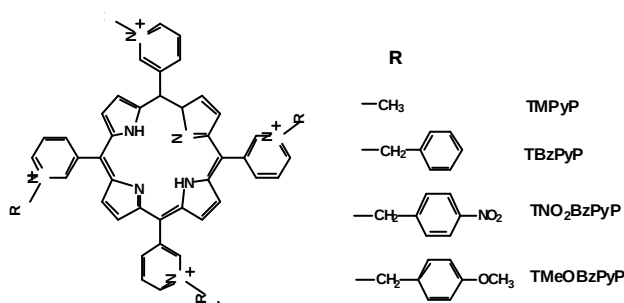


Figura 1. Estrutura das 3-N-alquilpiridínio-porfirinas

As reações de quaternização da 3-TPyP foram realizadas em DMF à temperatura de 110-130 °C sob atmosfera de argônio utilizando 3-TPyP (10^{-2} M) e os correspondentes haletos de alquila em excesso molar de 200 vezes. As reações foram mantidas até não mais serem observados deslocamentos batocrômicos da banda Soret (aproximadamente 3 horas). Após purificação por recristalização (metanol/éter) foram obtidos rendimentos da ordem de 40%, comparativamente mais baixos que os dos correspondentes isômeros obtidos a partir da 4-TPyP (60-80%). As porfirinas foram caracterizadas através

de ^1H -RMN e por análise elementar sendo obtidos resultados compatíveis com as estruturas propostas. Os espectros de absorção eletrônica UV-Vis dos novos derivados catiônicos em água apresentam deslocamentos hipsocrômicos da ordem de 6 nm comparativamente aos isômeros alquilados da 4-TPyP. Os espectros de emissão de fluorescência apresentam uma melhor resolução das bandas Q(0,0) e Q(0,1) contrastando com o espectro menos resolvido dos isômeros catiônicos da 4-TPyP. Os rendimentos quânticos de fluorescência foram obtidos pelo método óptico diluído e foram encontrados valores de rendimento quântico de aproximadamente 0,030 para todos os compostos, excetuando-se a 3-TNO₂BzPyP que apresenta um rendimento de 0,048. O maior rendimento quântico obtido para a 3-TNO₂BzPyP deve estar relacionado à menor rotação do anel piridínico na posição *meso* do macrociclo porfirínico devido ao impedimento estérico originado pelo grupo nitro, diminuindo assim os processos de decaimento térmico não radiativos.

Conclusões

Os menores rendimentos obtidos na preparação dos derivados porfirínicos catiônicos na posição 3 da TPyP, comparativamente aos isômeros da posição 4, indicam que substituintes alquílicos benzílicos já apresentam um relativo impedimento estérico devido à maior proximidade do nitrogênio piridínico aos hidrogênios β do anel porfirínico. Esta proposição é em parte confirmada pelos maiores rendimentos obtidos para a 3-TMPyP (60-70%), que apresenta o grupo metila. A rotação dos *meso*-substituintes no derivado 3-NO₂TBzPyP deve ser substancialmente dificultada, implicando em uma disposição preferencialmente ortogonal e em menores acoplamentos vibrônicos, resultando em maiores rendimentos de quânticos de fluorescência.

Agradecimentos

Fapesp, CNPq

¹ Pasternack, R. F. *Chirality* **2003**, 15, 329.

² Reddi E.; Ceccon, M.; Valduga, G.; Jori, G.; Bommer, J.C.; Elisei, F.; Latterini, L. e Mazzucato, U. *Photochem. Photobiol.* **2002**, 75, 462.

³ Ribeiro, M.G. e Azzellini G.C. *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, 14, 914.