

Obtenção de uma porfirina base livre octabromada inédita: 5,10,15,20-tetraquis(2-metilpiridil)- β -octabromoporfirina – $H_2Br_8TM-2-PyP^{4+}$.

Dayse CarvalhoDa-Silva^{1*} (PG), Érico Augusto R. Soares¹ (IC), Maria Eliza M. D. de Carvalho¹ (PQ), Júlio S. Rebouças² (PQ), Ynara M. Idemori¹ (PQ). daysecsm@yahoo.com.br

¹ Departamento de Química – ICEX – Universidade Federal de Minas Gerais

² Departamento de Química – CCEN – Universidade Federal da Paraíba

Palavras Chave: porfirinas, β -octabromação, porfirina hidrossolúvel.

Introdução

Os efeitos da β -bromação nas propriedades espectroscópicas, eletroquímicas e catalíticas de porfirinas e metaloporfirinas hidrossolúveis têm sido muito avaliados. A introdução de bromos nas posições β -pirrólicas provoca desvios significativos na planaridade do anel porfirínico, gerando alterações nos processos de coordenação axial e de transferência de elétrons e no potencial catalítico.

Segundo Richards *et al.* a porfirina hidrossolúvel 5,10,15,20-tetraquis(4-metilpiridil)- β -octabromoporfirina, $H_2Br_8TM-4-PyP^{4+}$, forma complexos metálicos estáveis em solução aquosa, como por exemplo, com íons Li^+ .¹ O controle do teor de Li^+ em organismos de pacientes em tratamento de mania e depressão é de grande interesse. As principais dificuldades em se avaliar a concentração desse íon em meio aquoso residem na sua baixa concentração (nível milimolar) e na grande quantidade de sódio no meio. A utilização da $H_2Br_8TM-4-PyP^{4+}$ mostrou-se eficiente no monitoramento dos níveis desse metal, mesmo em presença de íons Na^+ .¹ Dessa forma, surgiu o interesse em preparar um isômero *orto* desta porfirina a fim de se avaliar a capacidade de complexação com íons Li^+ , uma vez que *orto-N*-piridilporfirinas formam, em geral, complexos mais estáveis que os análogos *para*.

Neste trabalho apresentamos a obtenção e caracterização do isômero 5,10,15,20-tetraquis(2-metilpiridil)- β -octabromoporfirina, $H_2Br_8TM-2-PyP^{4+}$ (Figura 1), porfirina catiônica inédita de terceira geração.

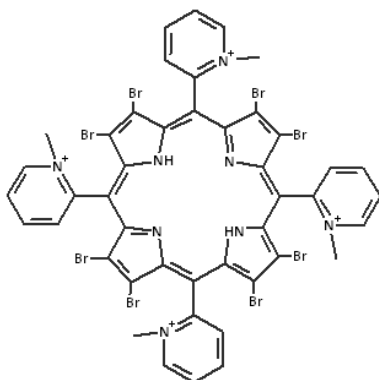


Figura 1. 5,10,15,20-tetraquis(2-metilpiridil)- β -octabromoporfirina, $H_2Br_8TM-2-PyP^{4+}$.

Resultados e Discussão

A porfirina $H_2TM-2-PyP^{4+}$ foi obtida a partir da metilação da H_2T2PyP , em *N,N*-dimetilformamida (DMF), com tosilato de metila, sob aquecimento e agitação magnética. Após o término da reação, a porfirina metilada foi extraída em fase aquosa. A $H_2TM-2-PyP^{4+}$ foi precipitada com adição de hexafluorofosfato de amônio e filtrada. A porfirina foi solubilizada e precipitada pela adição de cloreto de tetra-*n*-butilamônio ao sistema. O sólido foi filtrado e mantido em dessecador.

Preparou-se a $Cu(II)(TM-2-PyP)^{4+}$ a partir da metalação da $H_2TM-2-PyP^{4+}$ com $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ em metanol:água. A porfirina foi β -bromada com Br_2 em DMF. A $Cu(II)(Br_8TM-2-PyP)^{4+}$ obtida foi desmetalada com H_2SO_4 (conc.) e precipitada com hexafluorofosfato de amônio.

A porfirina $H_2Br_8TM-2-PyP^{4+}$ foi purificada a partir do processo de precipitação da mesma com cloreto de tetra-*n*-butilamônio. O produto foi caracterizado como $H_2Br_8TM-2-PyP^{4+}$ por espectroscopia de RMN ¹H e UV-vis. A banda Soret da $H_2Br_8TM-2-PyP^{4+}$ sofreu um deslocamento batocrômico de 81 nm (10 nm por átomo de bromo) em relação à precursora $H_2TM-2-PyP^{4+}$ (417 nm), indicando a octabromação do macrociclo. A caracterização da porfirina β -bromada por espectrometria de RMN ¹H indicou a ausência de sinal na região δ 8,8 – 9,2 ppm (TMS) típica para os hidrogênios β -pirrólicos da $H_2TM-2-PyP^{4+}$.

Conclusões

A rota de preparação utilizada mostrou-se adequada para a obtenção da porfirina $H_2Br_8TM-2-PyP^{4+}$. Pretende-se estudar o equilíbrio de complexação dessa porfirina com íons Li^+ a fim de se verificar a eficiência da mesma na determinação colorimétrica desses íons em meio aquoso.

Agradecimentos

CNPq, FAPEMIG, UFMG, UFPB.

¹ Richards, R. A.; Hammons, K.; Joe, M. e Miskelly, G. M. *Inorg. Chem.* 1996, 35, 1940.