

# Estudo Fotofísico de Novas 1,4-Dihidropiridinas Fluorescentes por transferência protônica intramolecular no estado excitado (ESIPT)

Ricardo F. Affeldt\* (PG), Dennis Russowsky (PQ), Fabiano S. Rodembusch (PQ).

(r.affeldt@gmail.com)

Instituto de Química, Departamento de Química Orgânica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Av. Bento Gonçalves 9500, CEP 91501-970. Porto Alegre, RS.

Palavras Chave: Benzoxazol, dihidropiridinas, fluorescência.

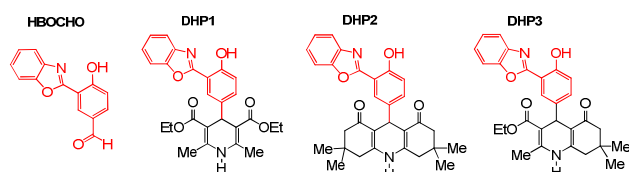
## Introdução

1,4-Dihidropiridinas (1,4-DHP) são moléculas de baixa massa molar estruturalmente análogas ao NADH que apresentam pronunciada atividade biológica,<sup>1</sup> sintetizadas através da reação multicomponente de Hantzsch.<sup>2</sup> Estes compostos são fotoativos quando excitados com radiação ultravioleta levando à sua forma oxidada.<sup>3</sup>

Este trabalho tem como objetivo agregar a fluorescência de hidroxifenilbenzazóis às 1,4-DHPs, com potencial aplicação como sensores ópticos para monitoração de reduções orgânicas biomiméticas ou sondas para interações moleculares em sistemas biológicos.

## Resultados e Discussão

As 1,4-Dihidropiridinas utilizadas (**Figura 1**) foram sintetizadas a partir da mistura de dois equivalentes de um composto 1,3-dicarbonílico, um equivalente do derivado benzazólico HBOCHO, fluorescente na região do azul-verde, e acetato de amônio em excesso sob refluxo de isopropanol.<sup>2</sup>



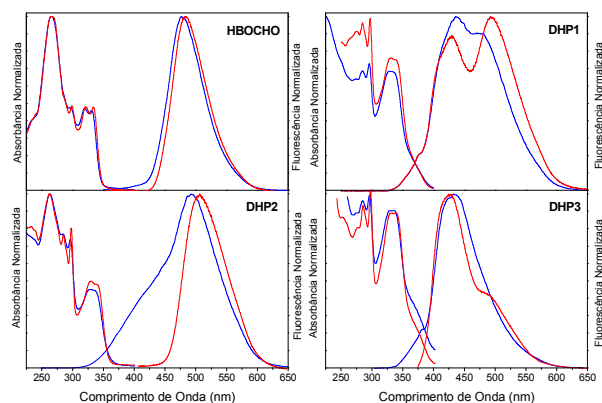
**Figura 1.** Estrutura das 1,4-DHPs e precursor HBOCHO.

A caracterização fotofísica dos compostos foi realizada em 1,4-dioxano e acetonitrila [ $10^{-6}$  M]. Na Figura 2 são apresentados os espectros de absorção de UV-Vis e de emissão de fluorescência em solução. O precursor HBOCHO apresenta um máximo de absorção localizado na região do ultravioleta ( $\sim 331$  nm) e os 1,4-DHPs, deslocados para o vermelho em  $\sim 5$  nm. Os coeficientes de absorção molar são característicos de transições eletrônicas do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  ( $\sim 10^4$  L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>).

Devido à maior polaridade da CH<sub>3</sub>CN, as soluções das 1,4-DHPs e do precursor neste solvente apresentam seus máximos de absorção

deslocados para o vermelho em relação aos valores em 1,4-dioxano.

Os valores dos máximos de emissão de fluorescência estão localizados em torno de 490-500 nm, sendo esta banda atribuída a um fototautomerismo que ocorre no estado excitado (ESIPT), caracterizado por um deslocamento de Stokes na ordem de 150 nm. Em algumas 1,4-DHPs observa-se além da banda principal de emissão, uma banda deslocada para o azul ( $\sim 430$  nm) atribuída à relaxação normal dos compostos, como esperado para os hidroxifenilbenzazóis.<sup>4</sup>



**Figura 2.** Espectro de absorção de UV-vis e emissão de fluorescência em acetonitrila (azul) e 1,4-dioxano (vermelho).

## Conclusões

Foram sintetizadas novas 1,4-dihidropiridinas via reação multicomponente contendo o corante HBOCHO. Todos os compostos apresentam absorção na região do ultravioleta e emissão de fluorescência na região do azul-verde, com um grande deslocamento de Stokes.

## Agradecimentos

CNPq, Instituto Nacional de Inovação em Diagnósticos para Saúde Pública (INDI-Saúde).

<sup>1</sup> Bossert, F. *et al. Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 762.

<sup>2</sup> Hantzsch, A. *Ber.* **1881**, *14*, 1637.

<sup>3</sup> Fasani, E.; Albini, A. *et al. Tetrahedron* **2008**, *64*, 3190.

<sup>4</sup> Rodembusch, F. S.; Campo, L. F. *et al. J. Lumin.* **2007**, *126*, 728.